# Die Struktur des Gels der Kieselsäure

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

**John S. Anderson**

aus Glasgow, Schottland

Leipzig und Berlin · Wilhelm Engelmann

1914

Angenommen
von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung.
Tag der mündlichen Prüfung: 21. Januar 1914.
Referenten: Herren Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Riecke
und Prof. Dr. R. Zsigmondy.

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten

Sonderabdruck aus Zeitschrift f. physik. Chemie
Band LXXXVIII.

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548110_0118

# Inhaltsverzeichnis.


Seite

Einleitung . . . . . 7
Absorption von Flüssigkeiten . . . . . 8
Die Tammannsche Theorie . . . . . 11
Die Zsigmondysche Theorie . . . . . 11
Zweck der vorliegenden Untersuchung . . . . . 13
Herstellung des Kieselsäuregels . . . . . 13
Versuche mit Wasser . . . . . 14
Beschreibung des Apparates . . . . . 14
Füllung des Wägegefässes . . . . . 16
Arbeitsmethode . . . . . 17
Resultate . . . . . 20
Versuch nach der van Bemmelenschen Methode . . . . . 24
Versuche mit Alkohol . . . . . 28
Resultate . . . . . 30
Versuche mit Benzol . . . . . 32
Der Apparat . . . . . 32
Resultate . . . . . 36
Vergleich der Resultate . . . . . 38
Theorie . . . . . 41
Anwendung der Theorie . . . . . 44
Anhang I: Spezifische Gewichte des Wassers, Alkohols und Benzols . . . . 50
Anhang II: Spezifisches Gewicht des Gels der Kieselsäure . . . . . 51
Anhang III: Geschwindigkeiten der Aufnahme und Abgabe von Dämpfen . . 53
Wasserdampf . . . . . 53
Alkoholdampf . . . . . 55
Benzoldampf . . . . . 56
Zusammenfassung . . . . . 57

## Einleitung.

Das trockene Gel[1]) der Kieselsäure kommt in der Natur im Mineral- wie im Pflanzenreich vor, im Mineralreich u. a. als Hydrophan, im Pflanzenreich als Tabaschir. Letzterer hat schon frühzeitig die Aufmerksamkeit der Physiker auf sich gelenkt. Man bekommt ihn aus den Internodialhöhlen der Halme von Bambusa arundinacea als eine durchsichtige Flüssigkeit, die beim Trocknen zuerst gallertig und schliesslich fest wird. Brewster[2]), der vor nahezu einem Jahrhundert verschiedene Arten von Tabaschir untersuchte, fand, dass sie ein spezifisches Gewicht von 0·62—0·68 hatten und einen sehr niedrigen Brechungsexponenten[3]), nämlich 1·1115—1·1825. Ferner zeigte er, dass Tabaschir beträchtliche Mengen von Wasser und andern Flüssigkeiten leicht einsaugt; er fand zum Beispiel, dass die von ihm untersuchten Proben 107—112% Wasser aufnahmen. Unter der Voraussetzung, dass das Gel porös ist, und dass das in die Poren aufgenommene Wasser nicht verdichtet wird, berechnete er, dass das Verhältnis des Volumens der Poren zu dem der Tabaschirsubstanz 2·307 : 1, bzw. 2·5656 : 1 war. Das Porenvolumen betrug 69·8—72% des ganzen Volumens des Gels. Die von Turner[4]) untersuchten Arten nahmen bis 132% Wasser auf, während Cohn[5]) den Wert 145% feststellte. Christiansen[6]) fand, dass die Poren 71% des ganzen Inhalts betrugen. Cohn bekam einen ähnlichen Wert, nämlich 74·3%. Luft-

[1]) Der Ausdruck „Gel", der den gallertartigen Zustand einer kolloidalen Substanz bedeutet, wurde zuerst im Jahre 1864 von T. Graham gebraucht. Proc. Roy. Soc. **13**, 335 (1864); Deutsch: Pogg. Ann. **123**, 529 (1864).

[2]) Phil. Trans. 1819, 283; Edin. Journ. of Science **16**, 285 (1828); Deutsch: Schweigg. Journ. Chem. u. Phys. **29**, 411 (1820); **52**, 412 (1828).

[3]) Über den Brechungsexponenten der Tabaschirsubstanz vgl. auch: E. Blasius, Groths Zeitschr. 1888, 259.

[4]) Edin. Journ. of. Science **16**, 335 (1828).

[5]) Beiträge zur Biologie der Pflanzen **4**, 365 (1887).

[6]) Ann. Phys. u. Chem. **259**, 298 (1885); **260**, 439 (1885).

getrockneter Tabaschir enthält noch eine kleine Menge Wasser, welches beim Glühen entfernt werden kann. Turner fand, dass ca. 2·41% Wasser bei 100° entfernt werden und weiterhin noch 1—1·2%, wenn das Gel geglüht wird.

Das Gel der Kieselsäure kann in verschiedenen Graden der Reinheit nach mehreren Methoden künstlich hergestellt werden. In der von Graham[1]) angewandten Methode wurde Natriumsilikat einem Überschuss von dialysierter Salzsäure hinzugefügt, die Mischung dann dialysiert und schliesslich eingekocht. van Bemmelen[2]) bereitete sein Gel gleichfalls aus Wasserglas, das er mit Salzsäure mischte, deren Überschuss durch Ammoniak neutralisiert wurde.

Die Eigenschaften des künstlich hergestellten Gels sind u. a. von Kühn[3]) Maschke[4]), van Bemmelen[5]) untersucht worden. Das von van Bemmelen untersuchte Gel nahm ca. 57% Wasser auf, und das Volumen der Poren betrug 42—55% des ganzen Volumens. Diese Werte sind viel niedriger als die beim Tabaschir gefundenen. Einige sehr interessante Untersuchungen über das natürliche und künstliche Gel sind in einer Monographie, die eine Diskussion der einschlägigen Literatur enthält, von Bütschli[6]) beschrieben worden.

Es ist zunächst bewiesen, dass die Eigenschaften der natürlichen und künstlichen Gele sehr ähnlich sind. Eine der bemerkenswertesten Eigenschaften der beiden Gele soll hier ausführlich beschrieben werden, da die vorliegende Untersuchung sich u. a. mit dieser Eigenschaft beschäftigt. Die später beschriebenen Versuche sind alle mit dem künstlich hergestellten Gel gemacht, daher wird das natürliche Gel ausser Betracht gelassen.

## Absorption von Flüssigkeiten.

Das Gel der Kieselsäure ist in trockenem Zustande ein durchsichtiger, farbloser Körper. Es besitzt eine feine Porosität und nimmt leicht Wasser und andere Flüssigkeiten auf. Wenn es eine gewisse Menge Wasser aufgesogen hat, wird es trüb; bei weiterer Wasseraufnahme allmählich klarer und schliesslich wieder ganz durchsichtig. Diese Eigenschaft ist

[1]) Phil. Trans. 1861, 183; Deutsch: Lieb. Ann. **121**, 1 (1862).

[2]) Zeitschrift f. anorgan. Chem. **13**, 233 (1897).

[3]) Journ. prakt. Chem. **59**, 1 (1853).

[4]) Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1855, 438; Ann. Phys. u. Chem. **221**, 549 (1872); **222**, 90 (1872).

[5]) Zeitschrift f. anorgan. Chem. **13**, 233 (1897); **18**, 98 (1898).

[6]) „Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten", Heidelberg (1900).

nicht auf die Absorption des Wassers beschränkt, sondern kann auch beobachtet werden, wenn andere Flüssigkeiten, wie z. B. Alkohol, Chloroform usw., statt Wasser angewandt werden. Beim umgekehrten Vorgang, d. h. wenn man das in den Poren enthaltene Wasser, bzw. andere Flüssigkeit, entfernt, wird das Gel noch viel trüber, sogar kreideweiss, und wieder nach weitgehender Entwässerung durchsichtig.

Brewster[1]) sah das Gel als von äusserst feinen Poren durchsetzt an, deren Wände, mit einer Wasser-(Flüssigkeits-)schicht bekleidet, das Licht diffus reflektieren und dadurch das Phänomen des Trübwerdens verursachen sollten. Verschwinde diese Flüssigkeitsschicht durch Verdunstung z. B., so würden die Porenwände allein (infolge ihrer geringen Dickendimension und ihres geringen Brechungsunterschiedes gegen Luft) nicht mehr ausreichen, eine merkliche diffuse Reflexion und damit Trübung zu erzeugen. In seinen speziellen Betrachtungen ist ein kleiner Irrtum enthalten, auf den Bütschli[2]) aufmerksam gemacht hat, der sich im übrigen der Brewsterschen Anschauung angeschlossen hat.

Bütschli glaubte sogar, diese Hohlräume mikroskopisch nachgewiesen zu haben, gab die Dimensionen ihres Durchmessers an und berechnete ferner den Durchmesser der Wände. Dass die Bütschlische Vorstellung nicht zutreffend ist, sondern dass es sich beim Gel der Kieselsäure um räumliche Diskontinuitäten viel feinerer Art handelt, hat Zsigmondy[3]) gezeigt.

Vor der Erörterung anderer Theorien scheint es geboten, kurz auf eine wichtige Untersuchung einzugehen, die von van Bemmelen[4]) ausgeführt wurde. Er bestimmte die Entwässerungs- und Wiederwässerungsisothermen des Gels der Kieselsäure. Seine Arbeitsmethode war folgende: Er brachte eine bestimmte Menge des Gels in einen Wasser enthaltenden Exsikkator und wog sie jeden Tag, bis ihr Gewicht konstant blieb. Danach brachte er das Gel in einen Exsikkator, der eine Mischung von Wasser und einen kleinen Prozentsatz von konzentrierter Schwefelsäure enthielt, und wog dasselbe von einem Tag zum andern, bis sein Gewicht wieder konstant wurde. Dieser Vorgang wurde mit immer konzentrierteren Mischungen von Schwefelsäure und Wasser fortgesetzt, bis das Gel endlich in einen konzentrierte Schwefelsäure enthaltenden Exsikkator gebracht wurde. van Bemmelen verwandte etwa 36 verschiedene Konzentrationen der Schwefelsäure, so erlangte er Abstufungen

---

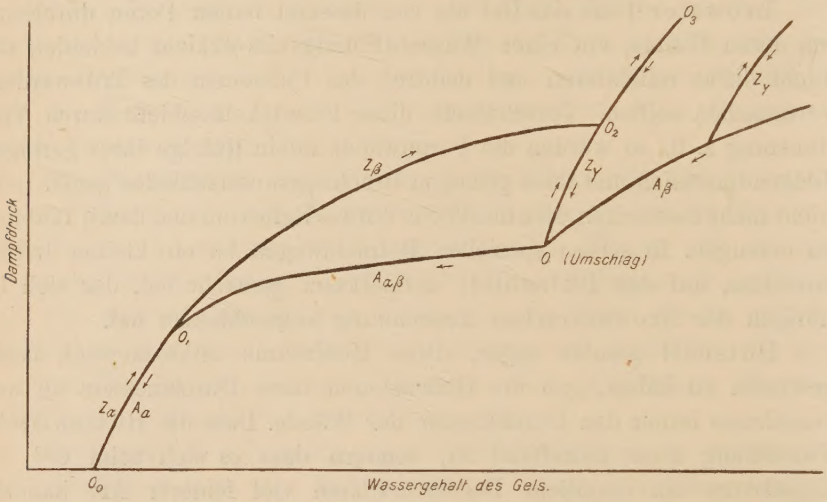
[1]) Phil. Trans. 1819, 283.

[2]) Loc. cit.

[3]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **71**, 356 (1911).

[4]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **13**, 233 (1897); **18**, 98 (1898).

zwischen 12·70 mm, dem Druck des Wasserdampfes bei der Versuchstemperatur, und 0 mm, dem der konzentrierten Schwefelsäure. Nach Eintritt der Gewichtskonstanz wurde aus dem Gelgewicht der im Gel enthaltene Wasserbetrag bei jedem Dampfdruck gefunden. Die Resultate wurden in der Form einer Kurve, der Entwässerungskurve $A_\beta 00_1 0_0$, entworfen, wie in Fig. 1 schematisch angedeutet wird.




Schematische Kurve nach van Bemmelen.

Fig. 1.

Der ganze Vorgang wurde dann umgekehrt; das Gel der Reihe nach über immer weniger konzentrierte Mischungen von Schwefelsäure und Wasser gebracht und schliesslich über reines Wasser. So wurde die Wiederwässerungskurve $0_0\ 0_1\ 0_2\ 0_3$ erhalten. Der Endpunkt $0_3$ dieser Kurve stimmt nicht mit dem Ausgangspunkt der Entwässerungkurve überein, wie aus der Figur zu ersehen ist. Das bedeutet, dass das Gel, nachdem es über Schwefelsäure getrocknet war, weniger Wasser absorbiert, als es vor dem Entwässerungsvorgang enthielt. Die Wiederentwässerung erfolgt längs der Kurvenstücke $0_3 0_2 0_0$ und $00_1 0_0$. Der Zyklus $0_3 0_2 0\ 0_1 0_0 0_1 0_2 0_3$ kann durch geeignete Entwässerung und darauf folgende Wiederwässerung beliebig oft in der gegebenen Richtung wiederholt werden; aber der Verlauf des Kurvenstückes $A_\beta$ ist ganz irreversibel. Der Punkt 0 wurde von van Bemmelen der „Umschlagspunkt" genannt; beim Wassergehalt, der dem Punkte 0 entspricht, wird das Gel undurchsichtig, und es wird erst wieder klar bei $0_1$. Längs des Kurvenstückes $0\ 0_1$ wird eine beträchtliche Menge des Wassers unter fast konstantem Dampfdruck abgegeben.

## Die Tammannsche Theorie.

Eine auf van Bemmelens Resultate gegründete Theorie ist von Tammann in folgender Weise gegeben worden[1]):

„Aus dem Druck-Konzentrationsdiagramm des Kieselsäuregels nach van Bemmelen können folgende Schlüsse gezogen werden:

Da auf dem Kurvenstück $A_\beta$ der Dampfdruck mit abnehmender Wassermenge sich kontinuierlich ändert, so liegen hier Zwei-Phasengleichgewichte vor; dasselbe gilt für das Kurvenstück $A_\alpha$. Dagegen ändert sich auf dem Kurvenstück $A_{\alpha\beta}$ der Dampfdruck bei Änderung der Wassermenge im Gel nicht, woraus zu schliessen ist, dass in diesem Gebiete ein Drei-Phasengleichgewicht vorliegt.

Da in dem System Kieselsäuregel-Wasserdampf, die eine Phase zweifellos Wasserdampf ist, so verhält sich das Gel in den Konzentrationsgebieten der Kurvenstücke $A_\beta$ und $A_\alpha$ wie eine Phase, in dem Konzentrationsgebiet des Kurvenstückes $A_{\alpha\beta}$ ist es aber als aus zwei Phasen ausgebaut anzusprechen. In der Tat ist von van Bemmelen nachgewiesen worden, dass, wenn der Druck des Kieselsäuregels unabhängig von der Zusammensetzung wird, das Gel sich trübt, während diese Trübung verschwindet, wenn der Druck auf den Kurvenstücken $A_\alpha$, $A_\beta$ und $Z_\gamma$ sich bewegt. Das Trübwerden des Gels ist auf die Bildung einer neuen Phase im Gel selbst, wie bei der Verwitterung von kristallisierten Salzhydraten, zurückzuführen.

Aus dem Dampfdruckdiagramm des Kieselsäuregels ist auch die Zusammensetzung der beiden Phasen zu bestimmen; dieselben entsprechen bekanntlich den beiden Konzentrationsgrenzen, innerhalb deren der Druck des Systems konstant ist. Es ist bemerkenswert, dass die auf diese Weise ermittelten Zusammensetzungen der beiden Phasen unter gewissen Bedingungen den Formeln der Meta- und Orthokieselsäure ($Si\,O_3H_2$ und $Si\,O_4H_4$) entsprechen."

## Die Zsigmondysche Theorie.

Zsigmondy[2]) schreibt die Dampfdruckerniedrigung des Wassers im Gel der Kieselsäure dem Vorhandensein von äusserst feinen Kapillaren zu, und er berechnet aus der Dampfdruckerniedrigung im Umschlagsgebiet bei einem bestimmten Gel den Kapillarendurchmesser annähernd zu 5 $\mu\mu$. Dies soll nur eine Annäherung sein; aber Zsigmondy zeigt, dass das Resultat ganz mit den Folgerungen aus andern Eigen-

[1]) Zitiert von R. Zsigmondy, Zeitschr. f. anorg. Chemie 71, 375 (1911).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 71, 356 (1911).

schaften des Kieselsäuregels übereinstimmt. Ferner erklärt er den Unterschied zwischen den Entwässerungs- und Wiederwässerungskurven durch die Annahme, dass der Krümmungsradius der Menisken der Flüssigkeitsoberflächen bei der Wiederwässerung grösser ist als bei der Entwässerung, ähnlich wie in einem unbenetzten Kapillarrohr ein Meniskus von grösserem Krümmungsradius gebildet wird, als in einem benetzten. Dem grössern Krümmungsradius entsprechend besteht ein grösserer Dampfdruck, und daher wird bei einem gegebenen Wassergehalt des Gels der Dampfdruck der Wiederwässerung höher sein als bei der Entwässerung, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist.

Den Vorgang der Entwässerung wird man sich nach Zsigmondy in der folgenden Weise zu denken haben: Wir nehmen dabei der Einfachheit halber an, die das Innere des Gels durchziehenden Kapillaren zerfallen in eine bestimmte Anzahl von Gruppen $K_1$, $K_2$, . . ., so dass jeder Gruppe ein bestimmter von $K_1$ an abnehmender Kapillardurchmesser entspricht. Das Gel befinde sich zuerst im Gleichgewicht mit reinem Wasser. Dann werden die Enden der Kapillaren durch ebene Flächen abgeschlossen sein. Sinkt der Dampfdruck, so werden an Stelle der ebenen Flächen hohle Menisken treten, deren Krümmung durch den Dampfdruck bestimmt wird. Dabei findet eine geringe Abnahme des Wassergehaltes statt, entsprechend dem Kurvenstücke $0_3\,0$. Der Dampfdruck sei so weit gesunken, dass der Halbmesser der Menisken gleich dem Halbmesser der Kapillaren $K_1$ geworden ist. In diesem Momente beginnt bei konstantem Dampfdruck die Entleerung der Kapillaren $K_1$. Die Entwässerungskurve wird durch eine Parallele zur Abzissenachse dargestellt. Ihr Anfangspunkt ist der Umschlagspunkt 0. Gleichzeitig bilden sich im Inneren der Kapillaren $K_1$ mit Wasserdampf gefüllte Hohlräume, und damit beginnt die Trübung. Ist in den Kapillaren $K_1$ die Entleerung so weit vorgeschritten, dass keine zusammenhängenden Flüssigkeitssäulen oder quer zur Achse stehenden Flüssigkeitslamellen mehr vorhanden sind, so wird in ihnen doch noch eine Wasserschicht übrig bleiben, welche die innere zylindrische Oberfläche der Kapillaren überzieht. Bei weiter sinkendem Dampfdrucke verkleinern sich die Halbmesser der oberflächlichen Menisken in den Kapillaren $K_2$; an den vom Umschlagspunkte ausgehenden horizontalen Zweig der Entwässerungskurve schliesst sich ein ziemlich steil nach unten laufendes Stück. Dieses endigt, sobald der Halbmesser der Menisken gleich dem Halbmesser der Kapillaren geworden ist. Dann beginnt die Entleerung der Kapillaren $K_2$ bei konstantem Dampfdruck; es folgt ein zweites horizontales Stück der Entwässerungskurve. So schreitet der Prozess von der einen Kapillaren-

gruppe zur andern fort. Der Dampfdruck wird endlich so weit sinken, dass der Halbmesser des ihm entsprechenden Meniskus gleich dem Halbmesser der letzten Kapillarengruppe geworden ist. Dann beginnt die Entleerung dieser Gruppe. Sind sie bis auf die der innern Oberfläche anhaftende Wasserhaut entleert, so verschwindet jede Trübung, und der zweite Umschlagspunkt ist erreicht. Zurückgeblieben sind noch ablösbare Wasserschichten an den innern Oberflächen der Kapillaren. Ihrer Entfernung entspricht das letzte Stück $0_1 0_0$ der Entwässerungskurve. Das mittlere Stück $00_1$ der Entwässerungskurve würde nach dem Vorstehenden durch eine treppenartige Linie dargestellt sein. In Wirklichkeit aber werden die Durchmesser der Kapillaren alle möglichen Werte zwischen einem bestimmten grössten und einem bestimmten kleinsten annehmen, so dass an Stelle der Treppe eine stetig abfallende Kurve tritt.

## Zweck der vorliegenden Untersuchung.

Der Hauptzweck der vorliegenden Untersuchung war, weitere Versuche mit dem Gel der Kieselsäure anzustellen, um zu ermitteln, ob die auf die Struktur des Gels angewandte Kapillaritätstheorie übereinstimmende Resultate geben würde, wenn Alkohol und Benzol anstatt des Wassers zur Füllung der Hohlräume gebraucht würden. Zu diesem Zweck wurde eine grössere Menge Kieselsäuregel bereitet, und mehrere Proben davon wurden der Entwässerung und Wiederwässerung unterworfen und die entsprechenden Versuchsreihen mit Alkohol und Benzol durchgeführt. Genau genommen wurden die ersten Entwässerungen usw. ausser Betracht gelassen und bloss die reversiblen Zyklen, dem Zyklus $0_3 0_2 0$ $0_1 0_0 0_1 0_2 0_3$ entsprechend (Fig. 1, S. 10) behandelt.

## Herstellung des Kieselsäuregels.

Das in der vorliegenden Untersuchung benutzte Kieselsäuregel wurde auf folgende Weise hergestellt: 1000 ccm Natronwasserglas von ca. 25% wurden auf 3000 ccm verdünnt, und diese Lösung allmählich zu 333 ccm konzentrierter Salzsäure, die in einem 4 Literbecherglas enthalten war, unter Umrühren zugegeben. Zum Schluss wurden noch 90 ccm Wasserglas 1 : 6 zugefügt und dann von etwas ausgeschiedener Kieselsäure abfiltriert. 3000 ccm dieses Filtrates wurden dann in ein grosses Becherglas gebracht und unter Rühren noch 1200 ccm Wasserglas 1 : 6 ganz langsam hinzugefügt.

Die Mischung wurde filtriert, und das Filtrat blieb über Nacht stehen. Innerhalb 24 Stunden fand Gallertbildung statt; es wurde dann

während einiger Tage dialysiert. Ein paar Klumpen des Gels wurden in kleinere Stücke zerbrochen; diese wurde mit konzentrierter Salzsäure behandelt, um vorhandene Spuren von Eisen und Tonerde aufzulösen. Sie wurden dann mit destilliertem Wasser bei 30—40° gewaschen, bis das Wasser mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr gab. Die Gelstücke wurden dann mit Löschpapier getrocknet und in einen Schwefelsäure enthaltenden Exsikkator gebracht.

Das über Schwefelsäure getrocknete Kieselsäuregel enthält noch eine gewisse Menge Wasser, das nur bei starker Erhitzung des Gels entfernt werden kann. Drei verschiedene Proben des Gels wurden sehr sorgfältig in einem konzentrierte Schwefelsäure enthaltenden Exsikkator getrocknet und dann in einem Platinschmelztiegel stark erhitzt; aus der Gewichtsdifferenz vor und nach dem Glühen ergab sich, dass das über Schwefelsäure getrocknete Gel 5·5% Wasser enthielt.

## Versuche mit Wasser.

**Beschreibung des Apparates.** Der Apparat, in dem die Entwässerungs- und Wiederwässerungszyklen der Kieselsäure durchgeführt wurden, ist schon an anderer Stelle beschrieben worden[1]). Er besteht aus Glas und ermöglicht die Entwässerung und Wiederwässerung im luftleeren Raum. Dies hat einen grossen Vorteil vor der Methode von van Bemmelen, der, wie schon erwähnt, Exsikkatoren benutzte und bei Atmosphärendruck arbeiten musste. Der Vakuumapparat ist in Fig. 2 dargestellt.

Das Gefäss $A$, dessen Inhalt ungefähr 300 ccm beträgt, dient zur Aufnahme der Flüssigkeit, welche den erforderlichen Dampfdruck liefert; dieser wird mittels des Manometers $B$ gemessen. Die Stücke des Kieselsäuregels, die geprüft werden sollen, sind in dem Gefäss $D$ enthalten, das mit einem Hahn $C_3$ versehen ist. Dieses Gefäss $D$ kann durch die ineinander passenden Röhren $E$ und $E^1$ mit dem übrigen Teil des Apparates verbunden oder von demselben abgenommen werden. Der Apparat ist ferner mit Hähnen $C_1$ und $C_2$ versehen; alle Hähne und die normal geschliffene Glasverbindung, sowie das Ramsayfett (weiche Sorte), womit diese geschmiert werden, wurden von E. Leybold Nachfolger, Cöln, bezogen. Eine Gaedesche Rotationskapselpumpe wurde zum Evakuieren des Apparates gebraucht. Ein luftdichter, mit Chlorcalcium gefüllter Glasturm wurde zwischen die Pumpe und die Glasverbindung

[1]) R. Zsigmondy, W. Bachmann und E. F. Stevenson, Zeitschr. f. anorg. Chemie **75**, 189 (1912).

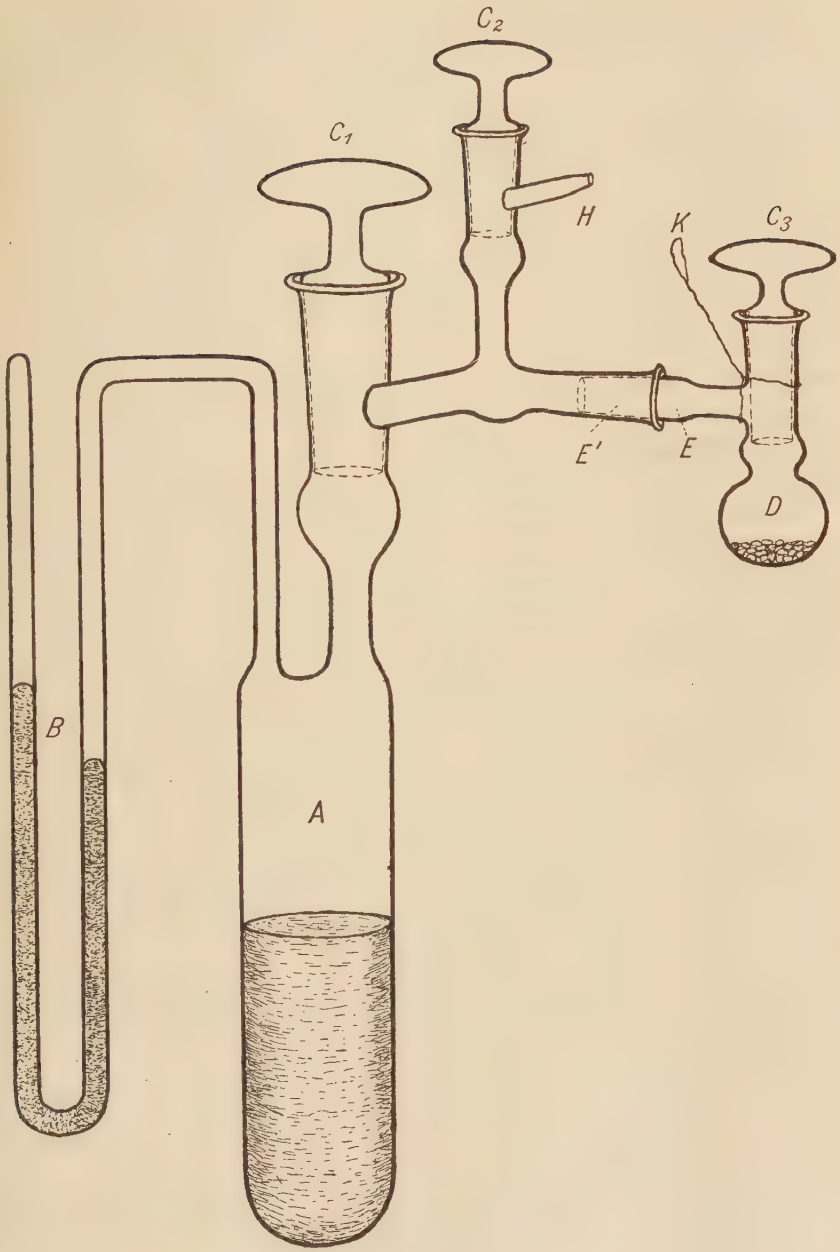



Fig. 2.

*H* eingeschaltet. Durch geeignete Stellung der Hähne $C_1$, $C_2$ und $C_3$ kann jeder Teil des Apparates entleert werden.

Der Vorgang der Entleerung des Apparates ist folgender: Das Gefäss $D$ wird mit dem Vakuumapparat verbunden, und der Teil $A$ zur Hälfte mit der Mischung von Schwefelsäure und Wasser gefüllt. Der Apparat ist mittels $H$ mit der Pumpe verbunden. Wenn die Pumpe in Gang gesetzt wird, sind die Hähne $C_1$ und $C_2$ offen und $C_3$ geschlossen. Der Apparat wird dann ausgepumpt, bis das Manometer annähernd den der Mischung von Schwefelsäure und Wasser in $A$ entsprechenden Dampfdruck zeigt. Der Hahn $C_2$ wird danach geschlossen und $C_3$ geöffnet, um die Luft aus dem Gefäss $D$ in den Apparat zu überführen. Der Hahn $C_3$ wird danach geschlossen und $C_2$ geöffnet, und dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis der Druck in $D$ derselbe ist, wie der Dampfdruck der Mischung in $A$. Zum Schluss wird die Pumpe vom Apparat entkuppelt, und die Hähne $C_1$ und $C_3$ werden offen gelassen, und $C_2$ geschlossen. Um das Gefäss $D$ für eine Wägung abnehmen zu können, werden die Hähne $C_1$ und $C_3$ geschlossen, und $C_2$ wird geöffnet.

**Füllung des Wägegefässes.** Die Methode, nach der das Wägegefäss $D$ vorbereitet wird, ist sehr wichtig, weil das Gewicht der benutzten Gelstücke genau bestimmt werden muss. Es wurde nach mehreren Versuchen gefunden, dass die die genauesten Resultate gebende Methode folgende ist: Zuerst wird das Gefäss durch mehrmaliges Ausspülen mit Chromsäure gründlich gereinigt; dann wird es der Reihe nach mit destilliertem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen. Ein trockener Luftstrom wird dann hindurch gelassen, um die noch etwa vorhandenen Spuren von Äther zu vertreiben. Darauf wird das Gefäss mit und ohne den Hahn $C_3$ abgewogen. Ein Stück Aluminiumdraht $K$ wird um das Gefäss gewunden und eine Schlinge in den Draht gemacht, damit das Gefäss auf die Wage gehängt werden kann; Gefäss und Draht werden zusammen gewogen. Danach wird der Hahn $C_3$ mit etwas Ramsayfett geschmiert und das Gefäss nochmals gewogen. Dann wird es mit dem konzentrierte Schwefelsäure enthaltenden Vakuumapparat in Verbindung gebracht und ausgepumpt. Hiernach wird der Hahn $C_3$ geschlossen, Luft zugelassen, das Gefäss $D$ vom Vakuumapparat abgenommen und gewogen, nachdem das am Ende des Armes $E$ klebende Fett durch ein reines, mit Benzol durchtränktes Tuch entfernt ist. Hierauf muss man Luft in das Gefäss einlassen, den Hahn $C_3$ herausnehmen und mittels einer Pinzette eine kleine Menge Kieselsäuregel in das Gefäss hineinbringen, ohne das Gel mit dem gefetteten Schliff in Berührung zu bringen. Die angewandten Gelstücke waren nicht grösser als 3 oder 4 mm im Durchmesser, und ungefähr 0·75 g des trockenen Gels wurden für jeden Versuch benutzt. Das Gefäss wird hierauf mit dem konzentrierte Schwefel-

säure enthaltenden Vakuumapparat $A$ in Verbindung gebracht und ausgepumpt. Man stellt die Verbindung zwischen $A$ und $D$ in der beschriebenen Weise her und lässt im Vakuum über Schwefelsäure trocknen. Das Gefäss wird täglich in evakuiertem Zustand abgenommen, gewogen und wieder eingesetzt, bis sein Gewicht konstant ist, und das kann einige Tage dauern. Dann lässt man Luft in das Wägegefäss einströmen, und das Gefäss wird nochmals gewogen. Vor jeder neuen Wägung wird, wie schon erwähnt, das an dem Schliff $E$ klebende Ramsayfett aufs sorgfältigste entfernt. Die hauptsächlichsten, zunächst festgestellten Gewichte sind die folgenden:

(a) Wägegefäss + Al. Draht + Fett + Luft,
(b) „ + „ + „ (ausgepumpt),
(c) „ + „ + „ + $SiO_2$ (über $H_2SO_4$) + Luft,
(d) „ + „ + „ + „ + „ „ + „ (ausgepumpt).

Also ist das Gewicht der Luft im Wägegefäss = (a)—(b), und das Gewicht der Kieselsäure (über $H_2SO_4$) = (d)—(b).

Die anderen, oben erwähnten Wägungen ergeben die Gewichte der Hähne, des Aluminiumdrahts und des benutzten Fetts. Die Feststellung dieser Gewichte ist erforderlich, weil jede Versuchsreihe 2—4 Monate dauert, und am Schluss derselben festgestellt werden muss, ob die Gewichte des Gefässes usw. unverändert geblieben sind.

**Arbeitsmethode.** Wenn die oben erwähnten Wägungen ausgeführt worden sind, kann das Kieselsäuregel der Entwässerung und Wiederwässerung unterworfen werden. Nachdem das Gewicht der über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Gelsubstanz ermittelt ist, wird das Wägegefäss mit dem Wasser enthaltenden Vakuumapparat $A$ in Verbindung gebracht; dann wird es täglich weggenommen, gewogen usw., bis das Gewicht konstant wird. Das Gel wird dann der Reihe nach über Mischungen von Schwefelsäure und Wasser gebracht, die immer weniger Wasser enthalten, und jedesmal bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, bis es endlich über konzentrierte Schwefelsäure gebracht wird. Aus den so erhaltenen Resultaten kann die Entwässerungskurve leicht konstruiert werden, wie bei van Bemmelens Versuchen. Das ganze Verfahren wird dann bei der Wiederwässerung in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt, ähnlich wie bei van Bemmelen.

Um geeignete Mischungen von Schwefelsäure und Wasser zu erhalten, wurde auf folgende Weise verfahren: Aus der graphischen Darstellung der von Regnault [1]) ermittelten Tensionen verdünnter Schwefel-

[1]) Landolt, Börnstein und Meyerhoffers Tabellen 3. Auflage. S. 166.

säure (Fig. 3) wurden die für die Versuche erforderlichen Konzentrationen der Schwefelsäure entnommen, die betreffenden Lösungen wieder hergestellt und mit Normalnatronlauge titriert.

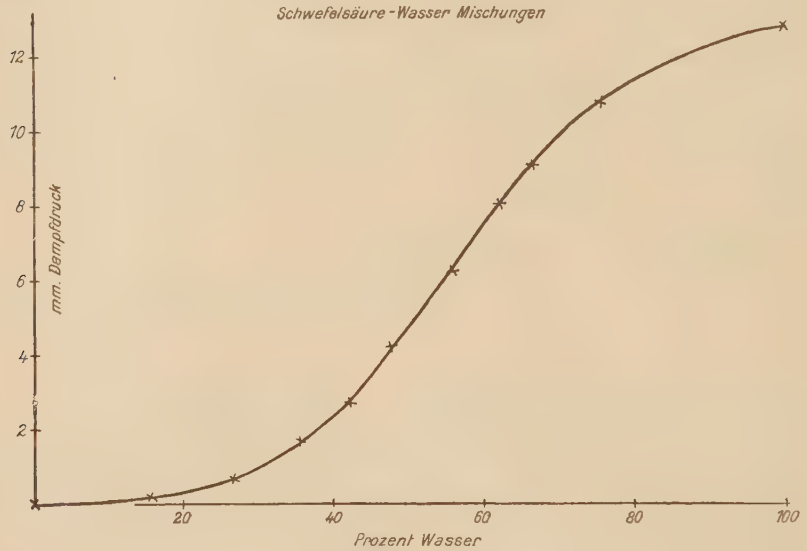



Fig. 3.

Dabei wurde der Mittelwert zweier Bestimmungen in jedem Falle genommen. Aus dem durch Titration ermittelten Wassergehalt der Säuren wurde der zugehörige Dampfdruck aus Fig. 3 entnommen. Wassergehalt und Dampfdruck der angewandten Mischungen waren folgende:

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Wasserprozent: | 0 | 26·87 | 42·76 | 51·00 | 55·03 | 58·14 | 60·24 | 62·17 | 66·22 | 71·48 | 100 |
| Dampfdruck in mm: | 0 | 0·65 | 2·79 | 4·76 | 5·88 | 6·79 | 7·40 | 7·94 | 8·90 | 9·94 | 12·70 |

Um einen Begriff zu geben von der Art und Weise, in welcher das Gewicht des Gels von einem Tage zum andern während der Entwässerung abnimmt, sind die Resultate einer Versuchsreihe in Tabelle 1 zusammengestellt.

Alle die mit der vorliegenden Untersuchung verknüpften Versuche wurden in einem thermostatischen Raum im Keller ausgeführt, worin die Temperatur annährend 15° war. Aus der Kolumne IV in Tabelle 1 geht hervor, dass die Temperatur bis zu einem gewissen Grade schwankte, aber die angezeigten Temperaturschwankungen scheinen keinen sehr merkbaren Einfluss auf die im Gel enthaltene Wassermenge ausgeübt zu haben, ausser im Falle des Kontakts mit gesättigtem Wasserdampf. Das-

selbe gilt in bezug auf die Versuche mit Alkohol und Benzol, die später beschrieben werden.

Tabelle 1.

Gel Nr. (3). Gefäss = 32·2741 g. Menge $SiO_2$ über $H_2SO_4$ = 0·7996 g.

| I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dampfdruck des Wassers in mm | Tag u. Monat | Zeit V. = Vorm. N. = Nachm. | Temperatur ° C. | Beob. Dampfdruck in mm | Gewicht des Wassers im Gel in g | Tägliche Wasserabnahme in g | Bemerkungen. |
| 0 | 20. Feb. | 11·00 V. | 15·5 | 1·2 | 0·0142 | | Gel klar |
| | 21. „ | 10·30 „ | 15·6 | 1·2 | 0·0031 | 0·0111 | |
| | 22. „ | 10·45 „ | 14·6 | 1·2 | 0·0008 | 0·0023 | |
| | 23. „ | 12·15 N. | 14·1 | 1·2 | 0·0006 | 0·0002 | |
| 12·70 | 24. Feb. | 10·30 V. | 15·65 | 17·6 | 0·3582 | — 0·3576 | Gel getrübt |
| | 26. „ | 9·45 „ | 15·55 | 16·5 | 0·4337 | — 0·0755 | Gel klar |
| | 27. „ | 9·30 „ | 14·75 | 13·0 | 0·4398 | — 0·0061 | |
| | 28. „ | 10·30 „ | 15·3 | 13·0 | 0·4325 | 0·0073 | |
| | 29. „ | 9·00 „ | 15·0 | 13·8 | 0·5003 | — 0·0678 | Wasser kondensiert im |
| | 1. März | 10·00 „ | 15·3 | 13·0 | 0·4367 | 0·0636 | Gefäss |
| | 2. „ | 10·20 „ | 15·4 | 13·0 | 0·4341 | 0·0026 | |
| 9·94 | 4. März | 9·30 „ | 14·5 | 14·0 | 0·4093 | 0·0248 | |
| | 5 „ | 9·00 „ | 14·55 | 10·0 | 0·4091 | 0·0002 | |
| 8·90 | 6. März | 10·30 „ | 14·95 | 10·5 | 0·3989 | 0·0102 | Gel nicht ganz klar |
| | 7. „ | 9·00 „ | 14·25 | 10·0 | 0·3973 | 0·0016 | |
| | 8. „ | 9·15 „ | 15·3 | 9·5 | 0·3947 | 0·0026 | |
| | 9. „ | 10·00 „ | 15·2 | 9·3 | 0·3936 | 0·0011 | |
| | 11. „ | 10·20 „ | 15·1 | 9·0 | 0·3936 | 0·0000 | Gel etwas getrübt |
| 7·94 | 12. März | 9·30 „ | 15·0 | 9·0 | 0·3703 | 0·0233 | Gel teilweise ganz getrübt |
| | 13. „ | 9·30 „ | 15·2 | 8·2 | 0·3619 | 0·0084 | Gel ganz getrübt |
| | 14. „ | 10·00 „ | 15·4 | 8·2 | 0·3537 | 0·0082 | |
| | 29. Apr. | 5·30 N. | 14·8 | 8·0 | 0·3445 | 0·0092 | |
| | 30. „ | 9·30 V. | 14·5 | 8·0 | 0·3423 | 0·0022 | |
| | 1. Mai | 11·30 „ | 15·3 | 8·0 | 0·3397 | 0·0026 | |
| | 2. „ | 9·30 „ | 14·9 | 8·0 | 0·3393 | 0·0004 | |
| 7·40 | 3. Mai | 9·15 „ | 14·9 | 9·0 | 0·3263 | 0·0130 | |
| | 4. „ | 11·30 „ | 15·05 | 9·0 | 0·3173 | 0·0090 | |
| | 6. „ | 8·45 „ | 14·95 | 8·0 | 0·3120 | 0·0053 | |
| | 7. „ | 9·00 „ | 15·15 | 8·0 | 0·3111 | 0·0009 | |
| | 8. „ | 11·30 „ | 15·3 | 8·0 | 0·3021 | 0·0090 | |
| | 9. „ | 8·45 „ | 15·25 | 8·0 | 0·2987 | 0·0034 | |
| | 11. „ | 9·15 „ | 15·3 | 9·0 | 0·2979 | 0·0008 | |
| | 13. „ | 9·15 „ | 15·3 | 8·0 | 0·2931 | 0·0048 | |
| | 14. „ | 8·15 „ | 15·4 | 7·5 | 0·2881 | 0·0050 | |
| | 15. „ | 11·15 „ | 15·3 | 7·5 | 0·2855 | 0·0026 | |
| | 17. „ | 8·45 „ | 15·4 | 7·5 | 0·2819 | 0·0036 | |
| | 18. „ | 11·15 „ | 15·3 | 7·5 | 0·2796 | 0·0023 | |
| | 20. „ | 8·45 „ | 15·3 | 7·5 | 0·2787 | 0·0009 | |
| | 21. „ | 8·45 „ | 15·3 | 7·5 | 0·2775 | 0·0012 | |
| | 22. „ | 11·15 „ | 15·4 | 7·5 | 0·2773 | 0·0002 | |

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Gel Nr. (3). Gefäss = 32·2741 g. Menge $SiO_2$ über $H_2SO_4$ = 0·7996 g.

| I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dampfdruck des Wassers in mm | Tag u. Monat | Zeit V. = Vorm. N. = Nachm. | Temperatur ° C. | Beob. Dampfdruck in mm | Gewicht des Wassers im Gel in g | Tägliche Wasserabnahme in g | Bemerkungen |
| 6·79 | 23. Mai | 8·45 „ | 15·45 | 8·0 | 0·2299 | 0·0474 | Gel getrübt |
| | 24. „ | 10·30 „ | 15·4 | 8·0 | 0·2185 | 0·0114 | |
| | 10. Juni | 6·00 N. | 16·3 | 8·5 | 0·2085 | 0·0100 | |
| | 11. „ | 10·30 V. | 16·3 | 8·0 | 0·2079 | 0·0006 | |
| | 12. „ | 10·30 „ | 15.6 | 8·0 | 0·2023 | 0·0056 | |
| | 13. „ | 9·45 „ | 15·45 | 8·0 | 0·2011 | 0·0012 | |
| | 14. „ | 9·30 „ | 15·6 | 8·0 | 0·2006 | 0·0005 | |
| 5·88 | 15. Juni | 10·00 V. | 15·2 | 7·5 | 0·1461 | 0·0545 | Gel nicht ganz klar |
| | 17. „ | 9·20 „ | 14·8 | 7·5 | 0·1427 | 0·0034 | |
| | 18. „ | 9·30 „ | 14·7 | 7·0 | 0·1419 | 0·0008 | |
| | 19. „ | 11·15 „ | 14·6 | 7·0 | 0·1411 | 0·0008 | |
| 4·76 | 20. Juni | 9·00 V. | 15·0 | 6·0 | 0·1037 | 0·0374 | |
| | 21. „ | 9·15 „ | 15·1 | 6·0 | 0·1031 | 0·0006 | |
| 2·79 | 22. Juni | 10·45 V. | 15·2 | 4·0 | 0·0621 | 0·0410 | Gel beinahe klar |
| | 24. „ | 10·00 „ | 15·6 | 4·0 | 0·0618 | 0·0003 | |
| 0 | 25. Juni | 10·00 V. | 15·9 | 2·0 | 0·0039 | 0·0579 | Gel klar |
| | 26. „ | 9·30 „ | 15·6 | 2·0 | 0·0011 | 0·0028 | |
| | 27. „ | 9·00 „ | 15·7 | 2·0 | 0·0008 | 0·0003 | |

Aus der Kolumne V in Tabelle 1 kann ersehen werden, dass der am Manometer angezeigte Dampfdruck zuerst höher ist als der der Mischung von Schwefelsäure und Wasser entsprechende; dies ist besonders bei höheren Dampfdrucken der Fall und erklärt sich daraus, dass bei der Entwässerung das Gel beim ersten Zusammentreffen mit dem Dampf von niedrigerem Druck etwas Wasser verliert und vorübergehend den Dampfdruck im Vakuumapparat etwas erhöht. Allmählich nähert sich der am Manometer angezeigte Dampfdruck dem der Mischung von Schwefelsäure und Wasser im Apparat. Die etwas zu hohen beobachteten Werte der niedrigen Dampfdrucke rühren davon her, dass die benutzte Kapselpumpe nur bis zu 1 oder 2 mm Druck evakuieren konnte.

**Resultate.** Drei verschiedene Proben des Kieselsäuregels wurden der Entwässerung und zwei von diesen der Wiederwässerung unterworfen. Im Anschluss an die Ableitung der Resultate aus den beobachteten Messungen muss auf einen wichtigen Punkt aufmerksam gemacht werden. Wenn das Gel über konzentrieter Schwefelsäure getrocknet ist,

enthält es noch immer, wie oben erwähnt, 5·5 % Wasser und darum 94·5 % Kieselsäuresubstanz. Dieses Wasser, welches bei gewöhnlichen Temperaturen nicht zu entfernen ist, soll der Einfachheit halber „gebundenes“ Wasser genannt werden.

Der Kürze halber mögen folgende Bezeichnungen verwandt werden:

$G$ = Gewicht der $SiO_2$ Substanz in dem untersuchten Gel,
$g$ = „ des „gebundenen“ Wassers in dem untersuchten Gel,
$W$ = „ „ Wassers im Gel bei irgend einem gegebenen Dampfdruck,
$W_1$ = „ „ Wassers im Gel pro 100 g des über $H_2SO_4$ getrockneten Gels,
$W_2$ = „ „ Wassers im Gel pro 100 g $SiO_2$ Substanz,
$V_w$ = Volumen „ „ „ „ „ „ „ „ „
$M_w$ = Anzahl der Grammoleküle $H_2O$ pro Grammolekül $SiO_2$.

Unter „Wasser im Gel“ ist das ganze im Gel enthaltene Wasser, mit Ausnahme des „gebundenen“ Wassers, zu verstehen.

Die folgenden Beziehungen gelten:

$$W_1 = \frac{100\ W}{G+g}, \tag{1}$$

$$W_2 = \frac{100\ W}{G} = \frac{(G+g)W_1}{G}, \tag{2}$$

$$V_w = \frac{W_2}{0{\cdot}99913} = \frac{(G+g)W_1}{0{\cdot}99913\ G}, \tag{3}$$

$$M_w = \frac{60{\cdot}3\ W}{18{\cdot}016\ G} = \frac{60{\cdot}3\,(G+g)W_1}{18{\cdot}016\,.\,100\ G}, \tag{4}$$

wo 0·99913 das spezifische Gewicht des Wassers bei 15° ist[1]),

60·3 das Molekulargewicht von $SiO_2$
und 18·016 das Molekulargewicht von Wasser.

Ferner gilt die folgende numerische Beziehung zwischen $G$ und $g$:

$$\frac{100\ g}{G+g} = 5{\cdot}5 \text{ oder } \frac{100\ g}{G} = 5{\cdot}821.$$

Dies kann in die Gleichungen (2), (3) und (4) eingesetzt werden. Also sind:

$$W_2 = 1{\cdot}0583\ W_1 \tag{2a}$$

$$V_w = 1{\cdot}059\ W_1 \tag{3a}$$

$$M_w = 0{\cdot}03542\ W_1 \tag{4a}$$

[1]) Vgl Anhang I.

Die beobachteten Resultate der Entwässerungs- und Wiederwässerungszyklen sind in Tabelle 2 gegeben. Die Werte von $W_1$ sind mit Hilfe der Gleichung (1) berechnet.

Tabelle 2.

| | Gel Nr. (1) Menge 0·7237 g | | Gel Nr. (2) Menge 0·7704 g | | Gel Nr. (3) Menge 0·7996 g | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | II | III | II | III | II | III |
| Dampfdruck des Wassers in mm | Gew. des Wassers im Gel ($W$) in g | g Wasser pro 100 g Gel ($W_1$) | Gew. des Wassers im Gel ($W$) in g | g Wasser pro 100 g Gel ($W_1$) | Gew. des Wassers im Gel ($W$) in g | g Wasser pro 100 g Gel ($W_1$) |
| | | | Leerung der Poren. | | | |
| 12·70 | 0·3843 | 53·10 | 0·4054 | 52·63 | 0·4341 | 54·30 |
| 9·94 | | | 0·3854 | 50·04 | 0·4091 | 51·17 |
| 8·90 | | | 0·3736 | 48·50 | 0·3936 | 49·23 |
| 7·94 | 0·3100 | 42·85 | 0·3398 | 44·11 | 0·3393 | 42·44 |
| 7·40 | 0·2447 | 33·82 | 0·2642 | 34·30 | 0·2773 | 34·69 |
| 6·79 | 0·1717 | 23·73 | 0·1894 | 24·59 | 0·2006 | 25·09 |
| 5·88 | 0·1265 | 17·49 | 0·1374 | 17·84 | 0·1411 | 17·65 |
| 4·76 | | | 0·0987 | 12·81 | 0·1031 | 12·89 |
| 2·79 | 0·0578 | 7·99 | 0·0610 | 7·92 | 0·0618 | 7·73 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | Füllung der Poren. | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | |
| 0·65 | | | 0·0164 | 2·13 | | |
| 2·79 | 0·0574 | 7·93 | 0·0620 | 8·05 | | |
| 4·76 | 0·0943 | 13·03 | 0·1002 | 13·01 | | |
| 5·88 | 0·1250 | 17·28 | 0·1326 | 17·21 | | |
| 6·79 | 0·1565 | 21·63 | 0·1699 | 22·06 | | |
| 7·40 | 0·1803 | 24·92 | 0·2058 | 26·72 | | |
| 7·94 | 0·2188 | 30·24 | 0·2296 | 29·81 | | |
| 8·90 | 0·2961 | 40·92 | 0·3138 | 40·73 | | |
| 9·94 | 0·3557 | 49·16 | 0·3824 | 49·65 | | |
| 12·70 | 0·3843 | 53·10 | 0·4054 | 52·63 | | |

Die Mittelwerte von $W_1$ und die entsprechenden aus den Beziehungen (2a), (3a) und (4a) abgeleiteten Werte von $W_2$, $V_w$ und $M_w$, sind in Tabelle (3) gegeben.

Die so erhaltenen Mittelwerte sind in der Form zweier Kurven, der Entwässerungs- und Wiederwässerungskurven, in Figur 4 wiedergegeben. Die Dampfdrucke sind als Ordinaten und die Wassergewichte $W_2$ als Abszissen aufgetragen.

Tabelle 3.

| I | II | III | IV | V |
|---|---|---|---|---|
| Dampfdruck des Wassers in mm | g Wasser pro 100 g Gel ($W_1$) | g Wasser pro 100 g $SiO_2$ Substanz ($W_2$) | Vol. Wasser pro 100 g $SiO_2$ Substanz ($V_w$) in ccm | g Mol. Wasser pro g Mol. $SiO_2$ ($M_w$) |
| | | Leerung der Poren. | | |
| 12·70 | 53·34 | 56·44 | 56·48 | 1·889 |
| 9·94 | 50·60 | 53·55 | 53·59 | 1·792 |
| 8·90 | 48·86 | 51·70 | 51·74 | 1·731 |
| 7·94 | 43·13 | 45·64 | 45·67 | 1·528 |
| 7·40 | 34·27 | 36·27 | 36·29 | 1·214 |
| 6·79 | 24·47 | 25·90 | 25·91 | 0·867 |
| 5·88 | 17·66 | 18·69 | 18·70 | 0·625 |
| 4·76 | 12·85 | 13·60 | 13·61 | 0·456 |
| 2·79 | 7·88 | 8·34 | 8·34 | 0·279 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | Füllung der Poren. | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0·65 | 2·13 | 2·25 | 2·26 | 0·075 |
| 2·79 | 7·99 | 8·45 | 8·46 | 0·283 |
| 4·76 | 13·02 | 13·77 | 13·78 | 0·461 |
| 5·88 | 17·24 | 18·24 | 18·25 | 0·611 |
| 6·79 | 21·84 | 23·12 | 23·13 | 0·774 |
| 7·40 | 25·82 | 27·32 | 27·34 | 0·914 |
| 7·94 | 30·02 | 31·77 | 31·79 | 1·063 |
| 8·90 | 40·82 | 43·20 | 43·23 | 1·446 |
| 9·94 | 49·40 | 52·27 | 52·31 | 1·750 |
| 12·70 | 53·34 | 56·44 | 56·48 | 1·889 |

In den Werten von $W_2$, $V_w$ und $M_w$ ist, wie oben erwähnt, die Menge des „gebundenen“ Wassers nicht enthalten. Wir haben oben gesehen, dass 5·821 g „gebundenes“ Wasser pro 100 g Kieselsäuresubstanz im Gel vorhanden sind. Also ist das ganze Gewicht des Wassers pro 100 g Kieselsäuresubstanz bei irgend einem gegebenen Dampfdruck:

$$W_2 + 5{\cdot}821 \text{ g.}$$

Das entsprechende Volumen des Wassers ist:

$$V_w + 5{\cdot}824 \text{ ccm,}$$

und die Anzahl der Grammoleküle $H_2O$ pro Grammolekül $SiO_2$ ist:

$$M_w + 0{\cdot}1948.$$

In den van Bemmelenschen Kurven wird die Gesamtmenge des Wassers im Gel gegeben. Die in der vorliegenden Untersuchung be-

nutzte Darstellungsart wurde gewählt, weil man durch dieselbe die Resultate für Wasser, Alkohol und Benzol besser vergleichbar machen kann. Infolgedessen ist der Punkt $0_0$ in Figur 4 der Nullpunkt der Abszissenachse, in der van Bemmelenschen Kurve (Fig. 1, S. 10) aber liegt der Punkt $0_0$ auf der rechten Seite des Nullpunktes der Abszissenachse, dem „gebundenen" Wasser im Gel entsprechend. Auch in den folgenden Kurven ist die hier angewandte Art der Darstellung beibehalten.

Die Kurven in Fig. 4 sind den von van Bemmelen erhaltenen sehr ähnlich, was beim Vergleich mit Fig. 1 ersichtlich wird. Es sind

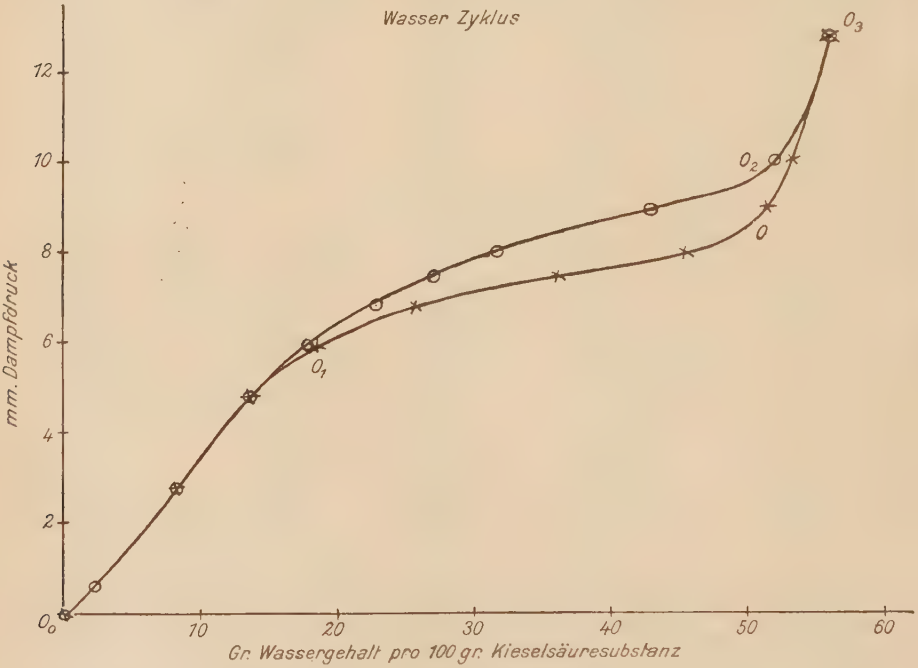



Fig. 4.

jedoch einige Unterschiede zu beobachten. Zum Beispiel wird der Umschlagspunkt, d. h. der Punkt, wo das Gel während der Entwässerung undurchsichtig wird, nicht so gut in der vorliegenden Kurve definiert, wie in der schematischen von van Bemmelen. Ferner ist der Teil $00_1$, der Entwässerungskurve in Fig. 1 weniger geneigt als in Fig. 4.

**Versuch nach der van Bemmelenschen Methode.** Um die nach beiden Methoden erhaltenen Resultate besser vergleichen zu können, wurde ein Teil desselben Gels, welches bei der Entwässerung und Wiederwässerung im Vakuumapparat benutzt wurde, nach der van Bemmelenschen Methode behandelt, d. h. das Gel wurde der Reihe nach über

verschiedene Mischungen von Schwefelsäure und Wasser in Exsikkatoren gebracht. Die Resultate dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 4 gegeben.

Tabelle 4.

| I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dampfdruck des Wassers in mm | Gew. des Gels und des enthaltenen Wassers in g | Gewicht des Wassers im Gel in g | g Wasser pro 100 g Gel | Gewicht der Luft im Gel in g | Gewicht des Wassers im Gel (korrig.) in g | g Wasser pro 100 g Gel (korrig.) | g Wasser pro 100 g $SiO_2$-Subst. | g Wasser pro 100 g $SiO_2$-Subst. (Vakuumapparat) |
| | | | | Leerung der Poren [1]. | | | | |
| 12·70 | 1·1470 | 0·3886 | 51·25 | 0 | 0·3990 | 53·34 | 56·44 | 56·44 |
| 10·64 | 1·1358 | 0·3774 | 49·76 | 0·0003 | 0·3875 | 51·81 | 54·83 | |
| 9·94 | 1·1322 | 0·3738 | 49·28 | 0·0004 | 0·3838 | 51·31 | 54·30 | 53·55 |
| 8·90 | 1·1234 | 0·3650 | 48·13 | 0·0006 | 0·3748 | 50·11 | 53·03 | 51·70 |
| 7·94 | 1·1097 | 0·3513 | 46·32 | 0·0010 | 0·3607 | 48·22 | 51·02 | 45·64 |
| 7·40 | 1·0309 | 0·2725 | 35·93 | 0·0031 | 0·2798 | 37·41 | 39·59 | 36·27 |
| 6·79 | 0·9296 | 0·1712 | 22·57 | 0·0058 | 0·1758 | 23·50 | 24·87 | 25·90 |
| 5·88 | 0·8814 | 0·1230 | 16·22 | 0·0071 | 0·1263 | 16·88 | 17·87 | 18·69 |
| 4·76 | 0·8489 | 0·0905 | 11·93 | 0·0080 | 0·0929 | 12·42 | 13·14 | 13·60 |
| 2·79 | 0·8149 | 0·0565 | 7·45 | 0·0089 | 0·0580 | 7·75 | 8·21 | 8·34 |
| 1·54 | 0·7915 | 0·0331 | 4·36 | 0·0095 | 0·0340 | 4·55 | 4·81 | |
| 0 | 0·7584 | 0 | 0 | 0·0104 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | | Füllung der Poren [2]. | | | | |
| 0 | 0·8194 | 0 | 0 | 0·0111 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2·79 | 0·8736 | 0·0542 | 6·61 | 0·0097 | 0·0556 | 6·88 | 7·28 | 8·45 |
| 4·76 | 0·9112 | 0·0918 | 11·20 | 0·0087 | 0·0942 | 11·65 | 12·34 | 13·77 |
| 5·88 | 0·9403 | 0·1209 | 14·75 | 0·0079 | 0·1241 | 15·35 | 16·25 | 18·24 |
| 6·79 | 0·9728 | 0·1534 | 18·72 | 0·0070 | 0·1575 | 19·49 | 20·62 | 23·12 |
| 7·40 | 1·0001 | 0·1807 | 22·05 | 0·0063 | 0·1855 | 22·95 | 24·29 | 27·32 |
| 7·94 | 1·0382 | 0·2188 | 26·70 | 0·0053 | 0·2246 | 27·78 | 29·41 | 31·77 |
| 8·90 | 1·1198 | 0·3004 | 36·66 | 0·0032 | 0·3083 | 38·14 | 40·37 | 43·20 |
| 9·94 | 1·2064 | 0·3870 | 47·23 | 0·0009 | 0·3972 | 49·13 | 52·00 | 52·27 |
| 10·64 | 1·2212 | 0·4018 | 49·03 | 0·0005 | 0·4124 | 51·01 | 53·99 | |
| 12·70 | 1·2394 | 0·4200 | 51·25 | 0 | 0·4311 | 53·34 | 56·44 | 56·44 |

[1]) Gel Nr. (4). Menge: (a) 0·7584 g. (b) 0·7480 g.
[2]) Gel Nr. (4). Menge: (a) 0·8194 g. (b) 0·8083 g.

Die Kolumne I gibt den Dampfdruck und II das entsprechende Gewicht des Gels und des darin enthaltenen Wassers. Die Kolumne III gibt das Gewicht des Wassers im Gel, bei der Voraussetzung, dass die Gewichte des getrockneten Gels die durch (a) ausgedrückten sind [1]), und IV zeigt das Gewicht des Wassers pro 100 g des über Schwefelsäure in einem Exsikkator getrockneten Gels. Die Werte in der Kolumne IV

[1]) Vgl. Tab. 4, Anm.

weichen beträchtlich von den durch die Versuche im Vakuumapparat erhaltenen ab. Zum Beispiel beträgt das Gewicht des Wassers pro 100 g des über Schwefelsäure getrockneten Gels, wenn das Gel in Berührung mit gesättigtem Wasserdampf ist, 53·34 g, wenn die Messungen mit dem Vakuumapparat ausgeführt sind; dagegen ist das Gewicht scheinbar bedeutend geringer, nämlich 51·25 g, wenn der Versuch in Exsikkatoren ausgeführt worden ist. Der Unterschied ist dennoch in diesem Falle nicht wirklich, da bei der Exsikkatormethode das über Schwefelsäure getrocknete Gel Luft enthält und das Gewicht dieser Luft in dem Gewicht (a) enthalten ist; bei der Vakuumapparatmethode aber enthält das getrocknete Gel keine Luft. Um die nach den beiden Methoden erhaltenen Resultate vergleichbar zu machen, wird angenommen, dass das mit Dampf von 12·7 mm Druck in Berührung stehende und daher mit Wasser gesättigte Gel keine Luft mehr enthält; der Wert in der Kolumne IV sollte also 53·34 sein, statt 51·25; dem entspricht das Gewicht (b) = 0·7480 g, statt (a) = 0·7584 g für die über Schwefelsäure getrocknete, luftfreie Substanz[1]). Unter der weitern Annahme, dass die im Gel enthaltene Luft bei irgend einem gegebenen Dampfdruck proportional ist dem Unterschied zwischen der Wassermenge in dem wassergesättigten Gel und der Wassermenge im Gel bei jenem Dampfdruck, können Korrektionen an den durch die Exsikkatormethode erhaltenen Werten angebracht werden, so dass die Gewichte der im Gel enthaltenen Luft eliminiert werden.

Um diese Berechnungsmethode klar zu machen, soll ein besonderer Fall betrachtet werden. Zum Beispiel ist bei dem Dampfdruck von 7·40 mm im Entwässerungsvorgang das Gewicht der im Gel vorhandenen Luft annähernd:

$$\frac{51{\cdot}25 - 35{\cdot}93}{51{\cdot}25} \cdot 0{\cdot}0104 = 0{\cdot}0031 \text{ g},$$

wo 0·0104 g das Gewicht der im getrockneten Gel enthaltenen Luft ist. Der soeben erhaltene Wert 0·0031 g ist der in der Kolumne V gegebene. Nun ist das wahre Gewicht des Wassers im Gel gleich dem Gewicht des Gels und des enthaltenen Wassers, wovon noch die Ge-

[1]) Der auf die angegebene Weise berechnete Luftgehalt des Gels ist allerdings etwas hoch. Eine weitere Fehlerquelle könnte darin bestehen, dass die Trocknung im Exsikkator nicht so vollkommen ist, wie im Vakuumapparat. Korrektionen wegen dieser Fehlerquelle würden zu beinahe denselben Resultaten führen, wie die oben angegebenen.

wichte der Luft im Gel und des trockenen Gels abgezogen werden müssen. In diesem Falle ist das Gewicht des Wassers im Gel:

$$1{\cdot}0309 - 0{\cdot}0031 - 0{\cdot}7480 = 0{\cdot}2798\ \text{g},$$

der in der Kolumne VI gegebene Wert. Der entsprechende Wert des Gewichts des Wassers pro 100 g des über Schwefelsäure getrockneten Gels ist:

$$\frac{0{\cdot}2798}{0{\cdot}7480} \cdot 100 = 37{\cdot}41\ \text{g},$$

der Wert in der Kolumne VII.

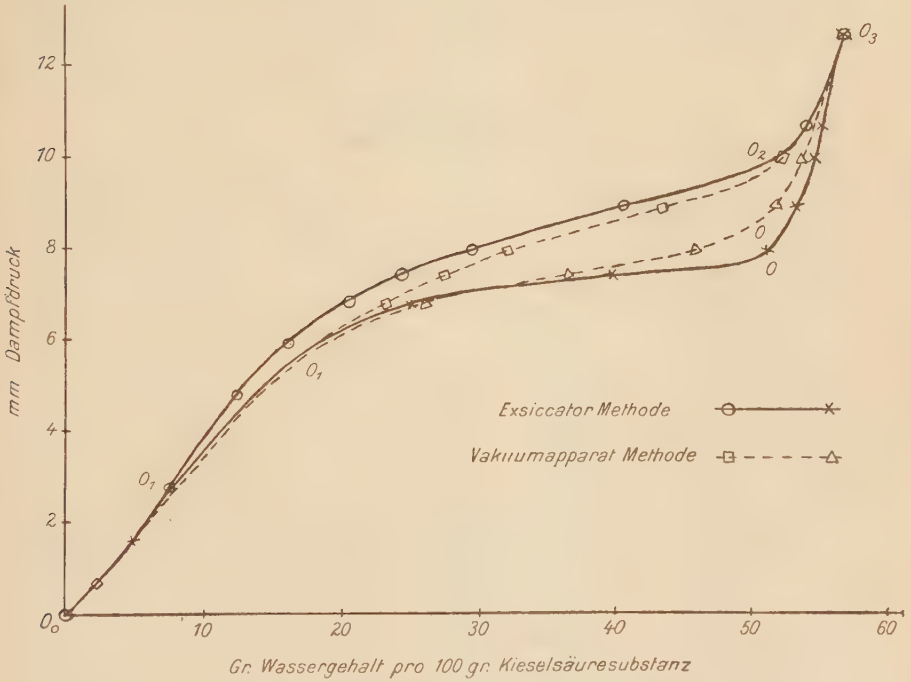



Fig. 5.

Also gibt die Kolumne V das Gewicht der Luft im Gel bei irgend einem gegebenen Dampfdruck, VI das wirkliche (korrigierte) Gewicht des Wassers im Gel und VII das (korrigierte) Gewicht des Wassers pro 100 g des über Schwefelsäure getrockneten Gels. In der Kolumne VIII sind die pro 100 g der Gelsubstanz berechneten Gewichte des Wassers gegeben und in IX die entsprechenden, aus den Versuchen mit dem Vakuumapparat erhaltenen Werte. Die in den Kolumnen VIII und IX gegebenen Werte werden in Fig. 5 graphisch dargestellt.

Man sieht, dass der von den Entwässerungs- und Wiederwässe-

rungskurven eingeschlossene Flächeninhalt beim Exsikkatorversuch grösser ist als beim Vakuumapparatversuch. Der Unterschied hierbei scheint die Folge der Wirkung der in den Poren vorhandenen Luft zu sein.

## Versuche mit Alkohol.

Die Versuche mit Alkohol wurden gleichfalls mit dem oben beschriebenen Vakuumapparat ausgeführt (Fig. 2, S. 15). Die Hähne wurden mit Ramsayfett „zäh“ geschmiert, da die weiche Sorte im Alkoholdampf leichter löslich ist.

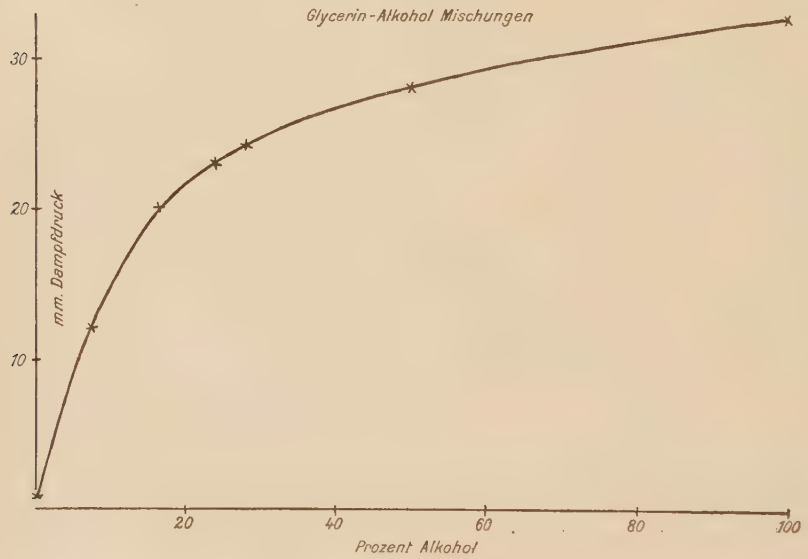



Fig. 6.

Mehrere Mischungen von Äthylalkohol und reinem Glycerin, von Frl. E. F. Stevenson hergestellt, wurden bei der Untersuchung der Alkoholabsorption durch das Gel Nr. (6) benutzt. Da die Mischungen zur Zeit der Versuche einige Monate alt waren, wurden frische Mischungen hergestellt und bei der Gelprobe Nr. (7) angewandt. Die Dampfdruckisothermen der Glycerin-Alkoholmischungen für die Temperatur von 15° sind von Frl. Stevenson bestimmt worden (Fig. 6).

Die Abszissen stellen die Prozentsätze des Alkohols dar, und die Ordinaten geben die entsprechenden Dampfdrucke. Die Prozentsätze des Alkohols in den Mischungen, die bei den Versuchen angewandt wurden, und die entsprechenden Dampfdrucke sind folgende:

Gel Nr. (6).

| Prozent Alkohol: | 0 | 2·0 | 5·5 | 10·0 | 14·0 | 16·5 | 18·3 | 22·5 | 33·5 | 44·0 | 67·5 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dampfdruck in mm: | 1·0 | 5·0 | 10·2 | 15 2 | 18·5 | 19·3 | 21·0 | 22·8 | 25·3 | 27·0 | 30·0 | 32·6 |

Gel Nr. (7).

| Prozent Alkohol: | 0 | 2·0 | 5·0 | 9·0 | 14·0 | 18·3 | 27·5 | 53·0 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dampfdruck in mm: | 1·0 | 5·0 | 10·0 | 14·0 | 18·5 | 21·0 | 24·0 | 28·5 | 32·6 |

Die Methode, nach der die Dampfdruckkonzentrationskurven für Alkohol erhalten wurden, war dieselbe wie die bei den Entwässerungs- und Wiederwässerungskurven angewandte. Das zu untersuchende Gel wurde in ein Wägegefäss gebracht und über konzentrierter Schwefelsäure in einem Vakuumapparat getrocknet; sein Gewicht wurde bestimmt.

Tabelle 5.

Gel Nr. (6). Menge 0·7689 g.

| I | II | III | IV | V | VI | VII |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Dampfdruck des Alkohols in mm | Gew. des Alkohols im Gel und d. Dampfs im Gefäss in g | Gewicht des Alkohols im Gel ($A$) in g | g Alkohol pro 100 g Gel ($A_1$) | g Alkohol pro 100 g $SiO_2$-Substanz ($A_2$) | Volumen Alkohol pro 100 g $SiO_2$-Substanz ($V_a$) in ccm | g-Mol Alkohol pro g-Mol $SiO_2$ ($M_a$) |
| | | | Leerung der Poren. | | | |
| 32·6 | 0·3294 | 0·3281 | 42·67 | 45·15 | 56·65 | 0·5912 |
| 30·0 | 0·3274 | 0·3262 | 42·42 | 44·90 | 56·33 | 0·5878 |
| 27·0 | 0·3245 | 0·3234 | 42·06 | 44·50 | 55·84 | 0·5827 |
| 22·8 | 0·3181 | 0·3172 | 41·26 | 43·66 | 54·78 | 0·5717 |
| 21·0 | 0·2983 | 0·2975 | 38·69 | 40·95 | 51·37 | 0·5360 |
| 18·5 | 0·2699 | 0·2692 | 35·01 | 37·05 | 46·49 | 0·4851 |
| 15·2 | 0·1812 | 0·1806 | 23·49 | 24·85 | 31·18 | 0·3254 |
| 10·2 | 0·1473 | 0·1469 | 19·11 | 20·22 | 25·37 | 0·2648 |
| 5·0 | 0·1297 | 0·1295 | 16·84 | 17·83 | 22·36 | 0·2333 |
| 3·0 | 0·1124 | 0·1124 | 14·61 | 15·46 | 19·40 | 0·2025 |
| 0 | 0·0377 | 0·0377 | 4·90 | 5·19 | 6·51 | 0·0679 |
| | | | Füllung der Poren. | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5·0 | 0·1267 | 0·1265 | 16·45 | 17·42 | 21·85 | 0·2280 |
| 10·2 | 0·1487 | 0·1483 | 19·29 | 20·42 | 25·61 | 0·2673 |
| 15·2 | 0·1817 | 0·1811 | 23·55 | 24·92 | 31·27 | 0·3263 |
| 18·5 | 0·2291 | 0·2284 | 29·70 | 31·44 | 39·44 | 0·4116 |
| 19·3 | 0·2409 | 0·2401 | 31·22 | 33·05 | 41·46 | 0·4326 |
| 21·0 | 0·2687 | 0·2679 | 34·84 | 36·88 | 46·26 | 0·4828 |
| 22·8 | 0·2918 | 0·2909 | 37·83 | 40·03 | 50·22 | 0·5241 |
| 27·0 | 0·3229 | 0·3218 | 41·85 | 44·29 | 55·57 | 0·5798 |
| 30·0 | 0·3255 | 0·3243 | 42·17 | 44·63 | 55·99 | 0·5843 |
| 32·6 | 0·3294 | 0·3281 | 42·67 | 45·15 | 56·65 | 0·5912 |

Es wurde dann in eine Atmosphäre von gesättigtem Alkoholdampf gebracht und sein Gewicht wieder bestimmt. Im übrigen wurde ähnlich verfahren wie beim Hydrogel. Aus den ermittelten Gewichten wurden die Dampfdruckkonzentrationskurven erhalten. Die Resultate der Messungen sind in den Tabellen 5 und 6 gegeben.

Tabelle 6.

Gel Nr. (7). Menge 0·7200 g.

| I | II | III | IV | V | VI | VII |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Dampfdruck des Alkohols in mm | Gew. des Alkohols im Gel und d. Dampfs im Gefäss in g | Gewicht des Alkohols im Gel ($A$) in g | g Alkohol pro 100 g Gel ($A_1$) | g Alkohol pro 100 g $SiO_2$-Substanz ($A_2$) | Volumen Alkohol pro 100 g $SiO_2$-Substanz ($V_a$) in ccm | g-Mol Alkohol pro g-Mol $SiO_2$ ($M_a$) |
| | | | Leerung der Poren. | | | |
| 32·6 | 0·3099 | 0·3086 | 42·88 | 45·37 | 56·93 | 0·5940 |
| 28·5 | 0·3078 | 0·3062 | 42·53 | 45·01 | 56·46 | 0·5893 |
| 24·0 | 0·3036 | 0·3026 | 42·04 | 44·48 | 55·81 | 0·5824 |
| 21·0 | 0·2972 | 0·2963 | 41·16 | 43·55 | 54·64 | 0·5701 |
| 18·5 | 0·2424 | 0·2416 | 33·56 | 35·52 | 44·55 | 0·4650 |
| 14·0 | 0·1706 | 0·1700 | 23·61 | 24·99 | 31·35 | 0·3272 |
| 10·0 | 0·1401 | 0·1397 | 19·41 | 20·54 | 25·77 | 0·2689 |
| 5·0 | 0·1208 | 0·1206 | 16·75 | 17·73 | 22·24 | 0·2321 |
| 3·0 | 0·1018 | 0·1018 | 14·14 | 14·96 | 18·77 | 0·1959 |
| 0 | 0·0320 | 0·0320 | 4·44 | 4·70 | 5·89 | 0·0615 |
| | | | Füllung der Poren. | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1·0 | 0·0660 | 0·0660 | 9·17 | 9·71 | 12·18 | 0·1271 |
| 5·0 | 0·1188 | 0·1186 | 16·48 | 17·44 | 21·88 | 0·2283 |
| 10·0 | 0·1364 | 0·1360 | 18·89 | 19·99 | 25·09 | 0·2618 |
| 14·0 | 0·1683 | 0·1677 | 23·29 | 24·65 | 30·92 | 0·3227 |
| 18·5 | 0·2086 | 0·2078 | 28·87 | 30·56 | 38·34 | 0·4000 |
| 21·0 | 0·2448 | 0·2439 | 33·88 | 35·85 | 44·98 | 0·4693 |
| 24·0 | 0·2944 | 0·2934 | 40·76 | 43·13 | 54·11 | 0·5647 |
| 28·5 | 0·3046 | 0·3034 | 42·14 | 44·60 | 55·95 | 0·5838 |
| 32·6 | 0·3099 | 0·3086 | 42·88 | 45·37 | 56·93 | 0·5940 |

**Resultate.** Bei der Bestimmung der im Gel bei irgend einem Dampfdruck enthaltenen Alkoholmenge ist zu beachten, dass der Raum im Wägefäss über dem Gel mit Dampf gefüllt ist. Darum muss eine Korrektion für das Gewicht des über dem Gel vorhandenen Alkoholdampfs gemacht werden. Ein konkretes Beispiel wird zeigen, wie die Korrektion durchzuführen ist. Aus der Kolumne II der Entleerungskurve in Tabelle 5 kann man ersehen, dass für einen Dampfdruck von

21·0 mm das Gewicht des im Gel und im Gefäss enthaltenen Alkohols 0·2983 g beträgt. Da die Dichte des Dampfs proportional dem Dampfdruck ist, und $8{\cdot}362 \,.\, 10^{-5}$ die Dichte von gesättigtem Alkoholdampf bei 15° ist[1]), ist die Dichte des Dampfs bei einem Druck von 21·0 mm:

$$\frac{8{\cdot}362 \,.\, 10^{-5} \,.\, 21{\cdot}0}{32{\cdot}6}.$$

Nun wurde das Volumen des Raumes über dem Gel im Wägegefäss auf 15·63 ccm festgestellt. Darum ist das Gewicht des Dampfs:

$$\frac{8{\cdot}362 \,.\, 10^{-5} \,.\, 21{\cdot}0 \,.\, 15{\cdot}63}{32{\cdot}6} = 0{\cdot}0008 \text{ g}.$$

Das wahre Gewicht des im Gel enthaltenen Alkohols bei einem Dampfdruck von 21·0 mm ist somit:

$$0{\cdot}2983 - 0{\cdot}0008 = 0{\cdot}2975 \text{ g}$$

der in der Kolumne III der Tabelle 5 gegebene Wert.

Die Korrektionen für die andern Fälle wurden in derselben Art ausgeführt. Es sei hier erwähnt, dass bei den Versuchen mit Wasser Korrektionen für den im Wägegefäss enthaltenen Wasserdampf nicht ausgeführt wurden, da ihr Einfluss auf die Resultate als zu geringfügig erkannt wurde.

Der Kürze halber mögen folgende Bezeichnungen angewandt werden:

$G$ = Gewicht der $SiO_2$ Substanz in dem untersuchten Gel,
$g$ = „ des „gebundenen" Wassers in dem untersuchten Gel,
$A$ = „ „ Alkohols im Gel bei irgend einem gegebenen Dampfdruck,
$A_1$ = „ „ „ pro 100 g des über $H_2SO_4$ getrockneten Gels,
$A_2$ = „ „ „ pro 100 g $SiO_2$ Substanz,
$V_a$ = Volumen „ „ „ „ „ „ „
$M_a$ = Anzahl der Grammoleküle pro Grammolekül $SiO_2$.

Dann gelten die folgenden Beziehungen:

$$A_1 = \frac{100\,A}{G+g}, \tag{1}$$

$$A_2 = \frac{100\,A}{G} = \frac{(G+g)\,A_1}{G}, \tag{2}$$

$$V_a = \frac{A_2}{0{\cdot}797} = \frac{(G+g)\,A_1}{0{\cdot}797\,G}, \tag{3}$$

$$M_a = \frac{60{\cdot}3\,A}{46{\cdot}048\,G} = \frac{60{\cdot}3\,(G+g)\,A_1}{46{\cdot}048\,.\,100\,G}, \tag{4}$$

[1]) Vgl. Anhang I.

wo 0·797 das spezifische Gewicht des benutzten Alkohols bei 15° ist[1]):

60·3 das Molekulargewicht von $SiO_2$

und 46·048 das Molekulargewicht von Alkohol.

Die numerische Beziehung:

$$\frac{G+g}{G} = 1{\cdot}0583$$

gilt, wie im Falle des Wasserversuchs. Setzt man dies in die Gleichungen (2), (3) und (4) ein, so werden die folgenden Beziehungen erhalten:

$$A_2 = 1{\cdot}0583\,A_1, \qquad (2a)$$

$$V_a = 1{\cdot}3276\,A_1, \qquad (3a)$$

$$M_a = 0{\cdot}01385\,A_1. \qquad (4a)$$

Die Werte von $A_1$ und die entsprechenden nach den Beziehungen (2a), (3a) und (4a) berechneten Werte von $A_2$, $V_a$ und $M_a$ sind in den Kolumnen IV, V, VI und VII der Tabellen 5 und 6 oben gegeben.

Man kann aus den Tabellen 5 und 6 sehen, dass das Gewicht des Gels über konzentrierter Schwefelsäure, nachdem das Gel dem Alkoholhysteresiszyklus unterworfen war, grösser ist wie vorher. Dies ist vielleicht die Folge der Absorption einer gewissen Alkoholmenge durch das im Gel „gebundene" Wasser oder des Vorhandenseins einer kleinen Menge von kondensiertem Glycerindampf oder die Folge beider Ursachen.

Die Werte in der Kolumne V der Tabellen 5 und 6 sind in Fig. 7 graphisch dargestellt. Die Resultate der beiden Versuchsreihen stimmen nicht ganz miteinander überein. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die beim Gel Nr. (6) angewandten Mischungen von Alkohol und Glycerin nicht so frisch waren wie die beim Gel Nr. (7).

## Versuche mit Benzol.

**Der Apparat.** Der bei den Versuchen mit Benzol angewandte Vakuumapparat war etwas anders konstruiert als der bei den Wasser- und Alkoholversuchen. Er ist in Fig. 8 dargestellt.

Der wesentliche Unterschied liegt in der Art der Verbindung zwischen dem Wägegefäss und dem übrigen Apparat[2]). Das Ende des Armes $F$ des Wägegefässes $D$ passt auf ein normal geschliffenes Glas-

[1]) Vgl. Anhang I.

[2]) Vgl. R. Zsigmondy, W. Bachmann u. E. F. Stevenson, Zeitschr. f. anorg. Chemie 85, 189 (1912).

rohr $F'$. Ein Glasbecher $G$ passt auf den unteren Teil des Rohrs $F'$. Dieser Becher ist mit Quecksilber gefüllt, das dazu dient, die Verbindung zwischen dem Wägegefäss und dem übrigen Apparat luftdicht zu machen. Die anderen Teile des Apparats sind ganz dieselben wie beim Apparat in Fig. 2 (S. 15).

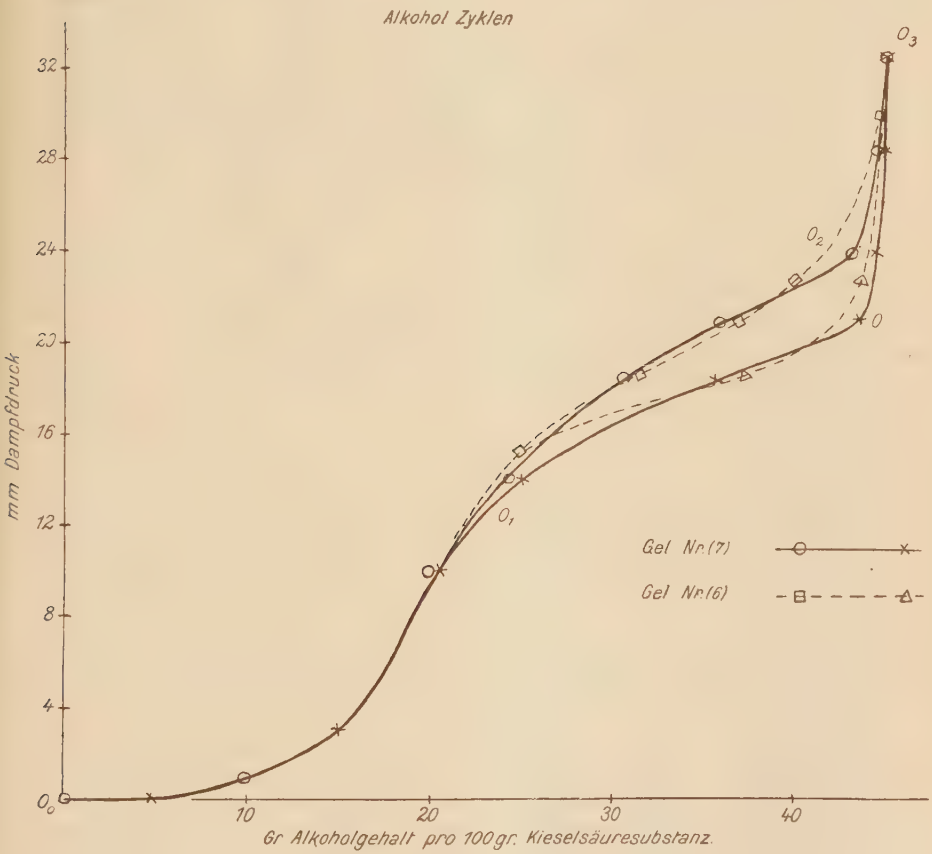



Fig. 7.

Auf grosse Schwierigkeiten stiess man anfangs bei dem Versuche, den Apparat luftdicht zu machen; da das Ramsayfett in Benzol sehr löslich ist, konnte es nicht zum Schmieren der Hähne gebraucht werden. Endlich wurde ein Schmiermittel gefunden, das sehr gute Resultate gab. Es wird durch Auflösen von Dextrin oder Gummi arabicum in Glycerin bei einer dem Siedepunkt von Glycerin nahen Temperatur hergestellt[1]). Das Fett kann in jeder beliebigen Festigkeit hergestellt

[1]) *Anm.* Ein sehr zähes Fett bestand aus gleichen Gewichtsteilen Dextrin und

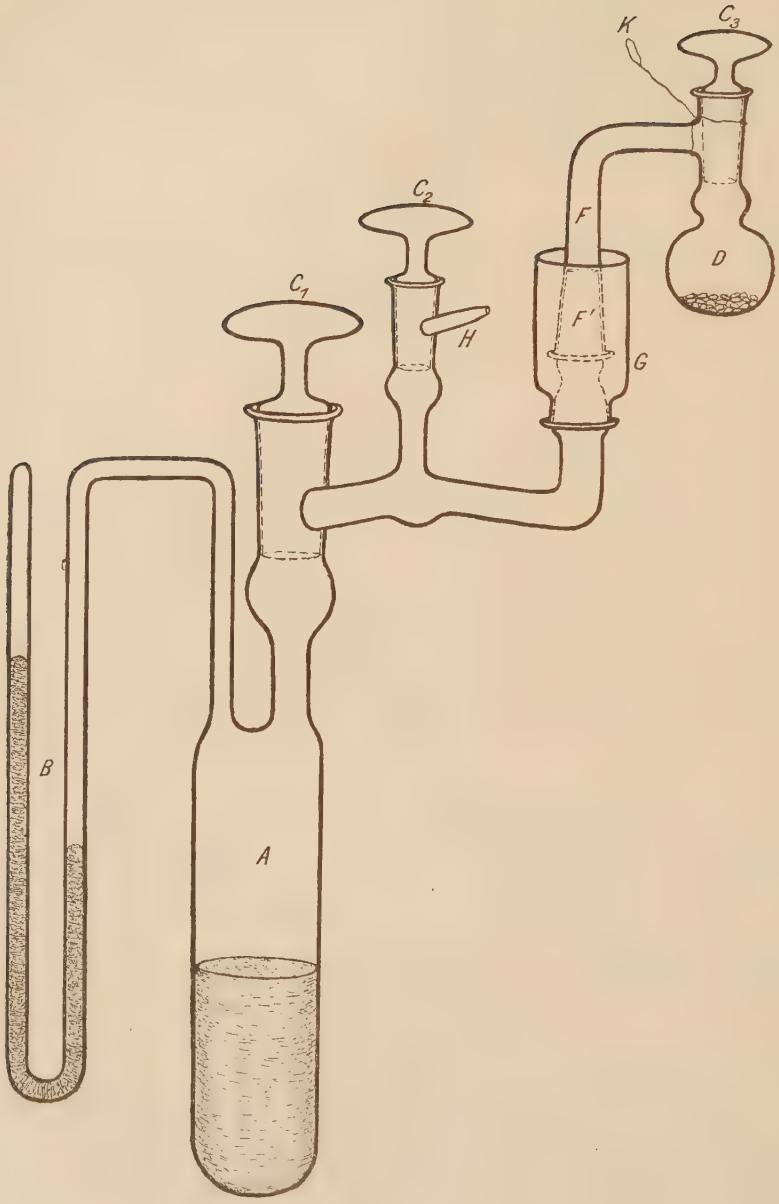



Fig. 8.

werden; aber man muss bei der Herstellung sehr vorsichtig sein, um

Glycerin; gewöhnlich wurden aber in der vorliegenden Untersuchung weniger zähe Fette benutzt.

ein Anbrennen des Dextrins oder Gummi arabicums zu verhindern, bevor es im Glycerin gelöst ist. Das neue Schmiermittel ist im Alkohol oder Benzol nicht, aber im Wasser leicht löslich, so dass man darauf achten muss, dasselbe gegen Berührung mit feuchter Luft zu schützen. Dies wurde bei dem in Fig. 8 dargestellten Vakuumapparat dadurch erreicht, dass die Hähne $C_1$ und $C_2$ mit etwas Quecksilber bedeckt wurden; ferner wurde ein mit Hähnen versehenes Chlorcalciumrohr mit $H$ in Verbindung gebracht. Da das Gefäss $D$ von dem übrigen Apparat entfernt, täglich gewogen und nach jedem Wägen wieder mit dem Apparat in Verbindung gebracht werden musste, so konnte der

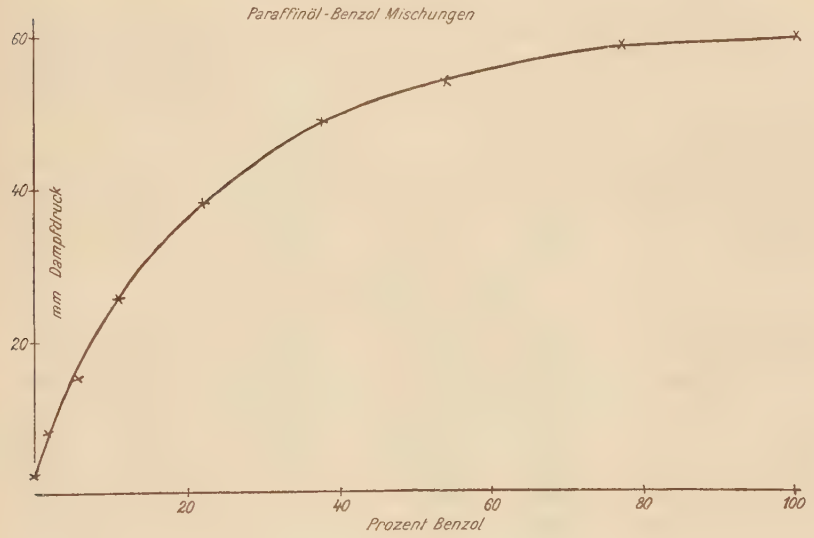



Fig. 9.

Hahn $C_3$ nicht mit Quecksilber bedeckt werden. Um der Feuchtigkeit den Zutritt zum Glycerinfett zu verhindern, wurde der obere Teil des Hahns $C_3$ mit Ramsayfett und der untere Teil, der durch Benzoldampf im Gefäss $D$ beeinflusst werden konnte, mit Glycerinfett geschmiert.

Die Methode, nach der die Hysteresiszyklen für Benzol erhalten wurden, war dieselbe, wie die in den Versuchen mit Wasser und Alkohol angewandte. Es wurden mehrere Mischungen von Benzol und Paraffinöl hergestellt, und deren Dampfdrucke mit Hilfe eines Vakuumapparats gemessen. Die Dampfdruckänderungen mit der Konzentration des Benzols sind in Fig. 9 dargestellt. Die Abszissen stellen die Konzentrationen des Benzols dar, und die Ordinaten geben die entsprechenden Dampfdrucke.

Die Konzentrationen und Dampfdrucke der angewandten Mischungen waren folgende:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Prozent Benzol: | 0 | 3·0 | 7·5 | 14·0 | 24·0 | 40·0 | 60·0 | 100 |
| Dampfdruck in mm: | 2·0 | 10·0 | 20·0 | 30·0 | 40·0 | 50·0 | 56·0 | 60·0 |

Wie in den vorhergehenden Versuchen wurden die Teile des untersuchten Gels erst alle im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

**Resultate.** Zwei Teile des Gels wurden untersucht. Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 7 gegeben.

Tabelle 7.

| | Gel Nr. (8) Menge 0·8117 g | | | Gel Nr. (9) Menge 0·9274 g | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | II | III | IV | II | III | IV |
| Dampfdruck des Benzols in mm | Gew. des Benzols im Gel u. des Dampfs im Gefäss in g | Gew. des Benzols im Gel ($B$) in g | g Benzol pro 100 g Gel ($B_1$) | Gew. des Benzols im Gel u. des Dampfs im Gefäss in g | Gew. des Benzols im Gel ($B$) in g | g Benzol pro 100 g Gel ($B_1$) |
| | | | Leerung der Poren. | | | |
| 60 | 0·3849 | 0·3766 | 46·40 | 0·4299 | 0·4267 | 46·00 |
| 56 | 0·3777 | 0·3700 | 45·58 | 0·4214 | 0·4184 | 45·11 |
| 50 | 0·3717 | 0·3648 | 44·95 | 0·4171 | 0·4144 | 44·68 |
| 40 | 0·3675 | 0·3620 | 44·60 | 0·4184 | 0·4163 | 44·88 |
| 30 | 0·3598 | 0·3557 | 43·82 | 0·3883 | 0·3867 | 41·70 |
| 20 | 0·2326 | 0·2298 | 28·31 | 0·2857 | 0·2546 | 27·45 |
| 10 | 0·1316 | 0·1302 | 16·04 | — | — | — |
| 3 | 0·0697 | 0·0697 | 8·59 | — | — | — |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | Füllung der Poren. | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | — | — | — | 0·0573 | 0·0573 | 6·18 |
| 10 | 0·1351 | 0·1337 | 16·48 | 0·1479 | 0·1474 | 15·89 |
| 20 | 0·2223 | 0·2195 | 27·04 | 0·2331 | 0·2320 | 25·02 |
| 30 | 0·3131 | 0·3090 | 38·07 | 0·3336 | 0·3320 | 35·79 |
| 40 | 0·3693 | 0·3638 | 44·82 | 0·4069 | 0·4048 | 43·65 |
| 50 | 0·3720 | 0·3651 | 44·98 | 0·4180 | 0·4153 | 44·77 |
| 56 | 0·3758 | 0·3681 | 45·34 | 0·4206 | 0·4176 | 45·02 |
| 60 | 0·3849 | 0·3766 | 46·40 | 0·4299 | 0·4267 | 46·00 |

Korrektionen für das Gewicht des Benzoldampfs in dem Raum über dem Gel im Wägegefäss wurden unter denselben Annahmen angebracht wie bei den Alkoholversuchen. Die Kolumne I gibt den

Dampfdruck, II das Gewicht des Benzols im Gel und des Benzoldampfs im Gefäss, III das Gewicht des Benzols im Gel und IV das abgeleitete Gewicht des Benzols pro 100 g des über Schwefelsäure getrockneten Gels.

Die folgenden Bezeichnungen können hier eingeführt werden:

$G$ = Gewicht der $SiO_2$-Substanz in dem untersuchten Gel,
$g$ = „ des „gebundenen“ Wassers in dem untersuchten Gel,
$B$ = „ „ Benzols im Gel bei irgend einem gegebenen Dampfdruck,
$B_1$ = „ „ „ „ „ pro 100 g des über $H_2SO_4$ getrockneten Gels,
$B_2$ = „ „ „ „ „ pro 100 g $SiO_2$-Substanz,
$V_b$ = Volumen „ „ „ „ „ „ „ „ „ „,
$M_b$ = Anzahl der Grammoleküle Benzol pro Grammolekül $SiO_2$.

Dann gelten die folgenden Beziehungen:

$$B_1 = \frac{100\,B}{G+g}, \tag{1}$$

$$B_2 = \frac{100\,B}{G} = \frac{(G+g)\,B_1}{G}, \tag{2}$$

$$V_b = \frac{B_2}{0{\cdot}884} = \frac{(G+g)\,B_1}{0{\cdot}884\,G}, \tag{3}$$

$$M_b = \frac{60{\cdot}3\,B}{78{\cdot}048\,G} = \frac{60{\cdot}3\,(G+g)\,B_1}{74{\cdot}048\,.\,100\,G}, \tag{4}$$

wo 0·884 das spezifische Gewicht des benutzten Benzols bei 15° ist[1]):

60·3 das Molekulargewicht von $SiO_2$
und 78·048 das Molekulargewicht von Benzol.

Wie vorher gilt die numerische Beziehung:

$$\frac{G+g}{G} = 1{\cdot}0583\,.$$

Also sind:

$$B_2 = 1{\cdot}0583\,B_1, \tag{2a}$$

$$B_b = 1{\cdot}197\,B_1, \tag{3a}$$

$$M_b = 0{\cdot}008176\,B_1\,. \tag{4a}$$

Die Mittelwerte von $B_1$ und die entsprechenden nach den Beziehungen (2a), (3a) und (4a) berechneten Werte von $B_2$, $V_b$ und $M_b$ sind in Tabelle 8 gegeben.

Die Werte in der Kolumne III sind in Fig. 10 graphisch dargestellt.

[1]) Vgl. Anhang I.

Tabelle 8.

| I<br>Dampfdruck des Benzols in mm | II<br>g Benzol pro 100 g Gel ($B_1$) | III<br>g Benzol pro 100 g $SiO_2$-Substanz ($B_2$) | IV<br>Vol. Benzol pro 100 g $SiO_2$-Substanz ($V_b$) in ccm | V<br>g-Mol Benzol pro g-Mol $SiO_2$ ($M_b$) |
|---|---|---|---|---|
| | | Leerung der Poren. | | |
| 60 | 46·20 | 48·89 | 55·30 | 0·3777 |
| 56 | 45·34 | 47·99 | 54·28 | 0·3707 |
| 50 | 44·81 | 47·42 | 53·64 | 0·3663 |
| 40 | 44·74 | 47·34 | 53·55 | 0·3657 |
| 30 | 42·76 | 45·25 | 51·18 | 0·3496 |
| 20 | 27·88 | 29·51 | 33·38 | 0·2280 |
| 10 | 16·04 | 16·97 | 19·20 | 0·1311 |
| 3 | 8·59 | 9·09 | 10·29 | 0·0702 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | Füllung der Poren. | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 6·18 | 6·54 | 7·40 | 0·0505 |
| 10 | 16·18 | 17·12 | 19·36 | 0·1323 |
| 20 | 26·03 | 27·55 | 31·16 | 0·2129 |
| 30 | 36·93 | 39·08 | 44·21 | 0·3019 |
| 40 | 44·23 | 46·81 | 52·94 | 0·3616 |
| 50 | 44·87 | 47·49 | 53·71 | 0·3668 |
| 56 | 45·18 | 47·82 | 54·09 | 0·3694 |
| 60 | 46·20 | 48·89 | 55·30 | 0·3777 |

## Vergleich der Resultate.

Die Hysteresiskurven, die bei den Versuchen mit Wasser, Alkohol und Benzol erhalten worden sind, sind im Charakter einander sehr ähnlich. Um einen bessern Vergleich der Kurven in den drei Fällen zu ermöglichen, wurden die Werte der Volumina der im Gel bei verschiedenen Dampfdrucken vorhandenen Flüssigkeiten in Fig. 11 dargestellt.

Einer der wichtigsten zu beobachtenden Punkte ist der, dass die Volumina der über gesättigten Dämpfen im Gel vorhandenen Flüssigkeiten in den drei Fällen ungefähr dieselben sind. Die Mittelwerte der Volumina pro 100 g Kieselsäuresubstanz bei gesättigten Dampfdrucken sind die folgenden:

$$\left.\begin{aligned} V_w &= 56{\cdot}48 \text{ ccm} \\ V_a &= 56{\cdot}79 \quad „ \\ V_b &= 55{\cdot}30 \quad „ \end{aligned}\right\} \text{ Mittelwert } 56{\cdot}19 \text{ ccm.}$$

Der niedrige Wert bei Benzol ist wahrscheinlich dem Umstand zuzuschreiben, dass die Resultate der Versuche mit Benzol nicht ganz so genau sind, wie die mit Wasser und Alkohol. Mit Benzol konnten die Fehlerquellen, wegen der Absorption von Feuchtigkeit durch das Glycerinfett, womit die Hähne der Wägegefässe geschmiert waren, grösser sein als in den beiden andern Fällen.

Fig. 10.

Die Resultate bestätigen u. a. die Bachmannschen Beobachtungen[1]). Er fand, dass die Volumina der verschiedenen vom Kieselsäuregel absorbierten Flüssigkeiten für irgend ein gegebenes Gel dieselben waren. Dies bestätigt die Annahme, dass die Flüssigkeiten die Poren des Gels füllen, ohne chemische Verbindungen mit der Kieselsäuresubstanz zu bilden.

Ein anderer Punkt, der aus Fig. 11 zu sehen ist, ist der, dass bei Alkohol eine grössere Flüssigkeitsmenge bei niedrigen Dampfdrucken absorbiert wird als bei Wasser und Benzol. Dies kann vielleicht auf eine Wirkung des „gebundenen" Wassers zurückzuführen sein oder auf Spuren von Glycerin, welche sich im Gel kondensiert haben könnten.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **79,** 202 (1913).

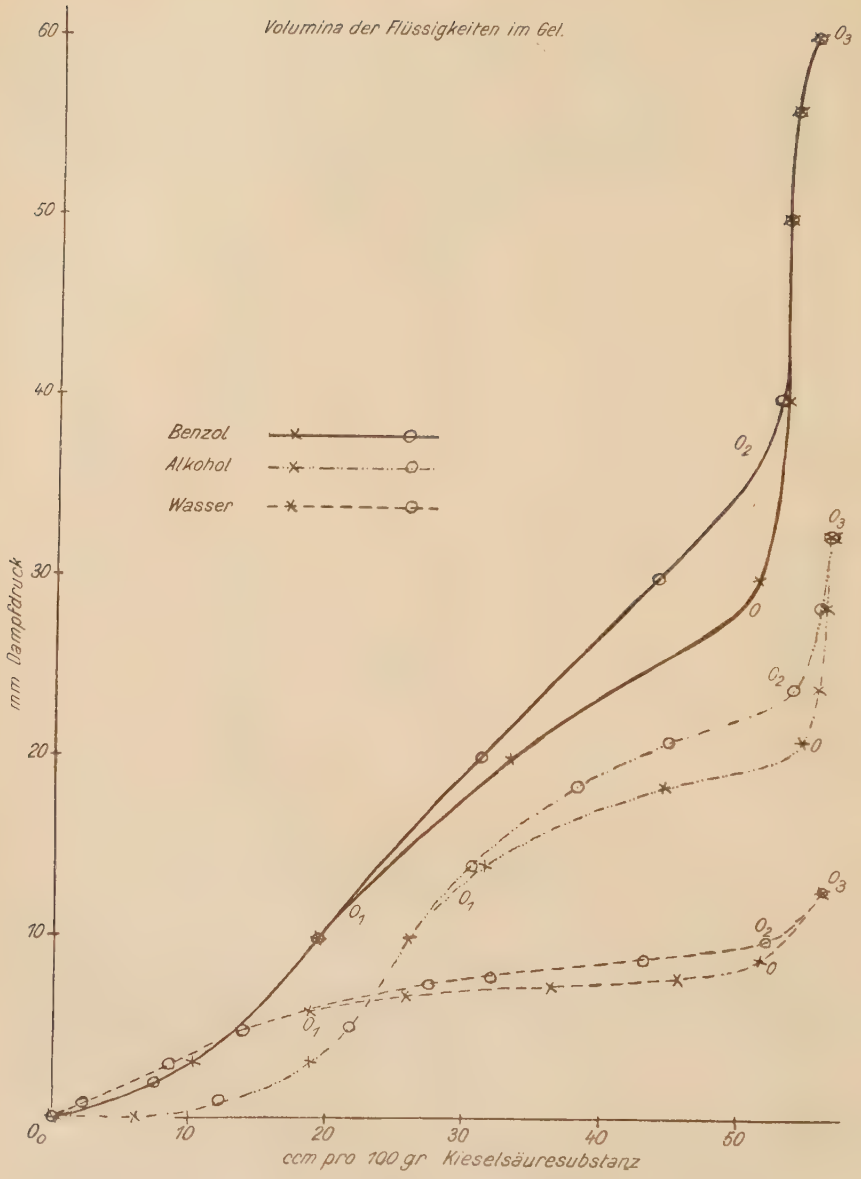



Fig. 11.

Andererseits ist es auch möglich, dass Alkohol von der Gelsubstanz stärker adsorbiert wird als Wasser.

Nach Freundlich[1]) und auch nach Zsigmondy[2]) ist der rever-

[1]) Kapillarchemie, S. 491 und Fig. 69. S. 488.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **71**, 368 (1911).

sible Teil der Entwässerungskurve $0_1 0_0$ auf Adsorption zurückzuführen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Entwässerungskurve ähnlich wie die Alkoholkurve einen konvexen Ast $0_1 0_0$ aufweisen würde, wenn man die Entwässerung bei höherer Temperatur bis zur völligen Vertreibung des Wassers durchführte.

## Theorie.

Aus der bei der Entleerung der Hohlräume auftretenden Dampfdruckerniedrigung lässt sich unter Annahme zylindrischer Hohlräume

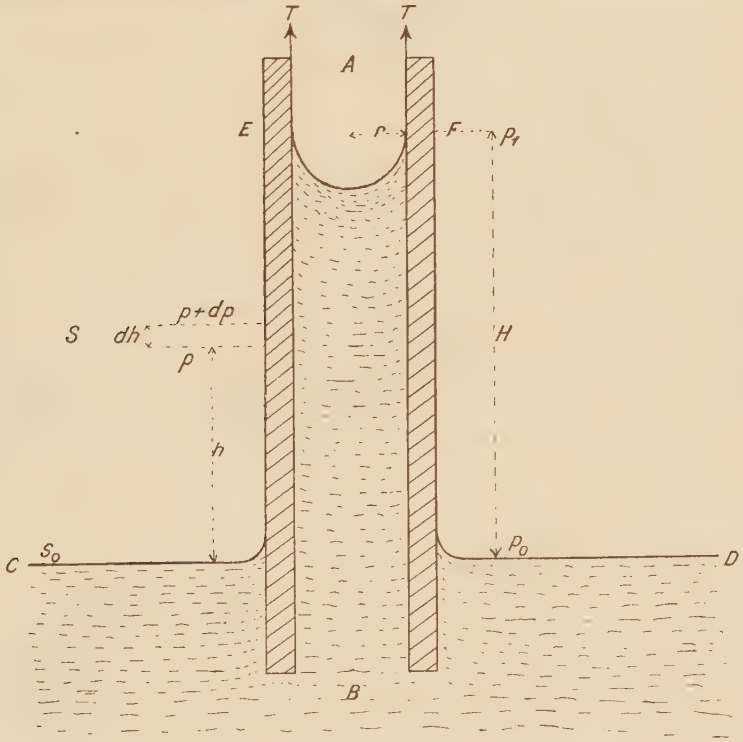



Fig. 12.

im Gel der Kieselsäure annähernd der Durchmesser der Kapillaren berechnen. Natürlich ist diese Annahme wohl nicht ganz zutreffend; vielmehr ist es wahrscheinlich, dass die Poren andere Gestalt haben. Bei obiger Annahme ist es aber möglich, die Kapillaritätsgesetze auf das Gel der Kieselsäure anzuwenden und den mittleren Durchmesser der Kapillaren in erster Annäherung zu berechnen. Die Annahme anders gestalteter Hohlräume, z. B. kugel- oder würfelförmiger, würde eine Erweiterung der Theorie erforderlich machen.

Wir wiederholen die schon seit langem bekannten Betrachtungen der Gleichgewichtsverhältnisse für das System, bestehend aus einem in eine ebene Flüssigkeitsoberfläche eintauchenden Kapillarrohr $AB$ (Fig. 12) von kreisförmigem Querschnitt.

Es sei:

$H$ = Höhe, bis zu welcher die Flüssigkeit im Rohr $AB$ über die ebene Oberfläche $CD$ steigt,
$\sigma$ = Dichte der Flüssigkeit,
$s_0$ = Dampfdichte an der Oberfläche $CD$,
$p_0$ = Dampfdruck an der Oberfläche $CD$,
$p_1$ = Dampfdruck an der Oberfläche des Meniskus $EF$,
$T$ = Oberflächenspannung,
$r$ = Radius des Kapillarrohrs.

Wir betrachten zuerst eine zwischen zwei Einheitsflächen bei den Höhen $h$ und $(h + dh)$ über der Oberfläche $CD$ liegende Dampfschicht. Es sei $p$ der Dampfdruck bei der Höhe $h$ und $(p + dp)$ der bei der Höhe $(h + dh)$. Ferner sei $s$ der Mittelwert der Dampfdichte zwischen $h$ und $(h + dh)$. Die auf die Schicht wirkenden Kräfte sind: a) das nach unten gerichtete Gewicht der Schicht $g \,.\, s \,.\, dh$, b) die dem Druck $(p + dp)$ entsprechende, ebenfalls nach unten gerichtete Kraft, und c) die dem Druck $p$ entsprechende, nach oben gerichtete Kraft. Da die Dampfschicht in einem Gleichgewichtszustand ist, gilt die Gleichung:

$$g \,.\, s \,.\, dh + (p + dp) = p,$$

oder:

$$dp = -g \,.\, s \,.\, dh.$$

Nach dem Boyleschen Gesetz ist aber:

$$\frac{p}{s} = \frac{p_0}{s_0}.$$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{dp}{p} = \frac{g \,.\, s_0 \,.\, dh}{p_0}.$$

Integrieren wir zwischen den Druckgrenzen an der Oberfläche $CD$ und bei der Höhe $H$ über $CD$, so wird:

$$\int_{p_0}^{p_1} \frac{dp}{p} = -\frac{g \,.\, s_0}{p_0} \int_0^H dh,$$

weil $g$, $s_0$ und $p_0$ konstant sind, oder:

$$\log_e \frac{p_1}{p_0} = -\frac{g \,.\, s_0 \,.\, H}{p_0},$$

das heisst:

$$H = \frac{p_0}{g \cdot s_0} \log_e \frac{p_0}{p_1} . \qquad (1)$$

Wir betrachten hierauf die auf die Säule der Flüssigkeit im Kapillarrohr wirkenden Kräfte. Diese sind: a) das nach unten gerichtete Gewicht der Flüssigkeit $g \cdot \sigma \cdot \pi r^2 \cdot H$, b) die der Oberflächenspannung entsprechende, nach oben gerichtete Kraft $T \cdot 2\pi r$, und c) die dem Unterschied der Dampfdrucke $p_0$ und $p_1$ entsprechende, nach oben gerichtete Kraft $\pi r^2 \cdot (p_0 - p_1)$. Da die Flüssigkeitssäule sich im Gleichgewichtszustande befindet, so gilt die Gleichung:

$$g \cdot \sigma \cdot \pi r^2 \cdot H = T \cdot 2\pi r + \pi r^2 \cdot (p_0 - p_1),$$

oder:

$$H = \frac{2T + r(p_0 - p_1)}{g \cdot \sigma \cdot r} . \qquad (2)$$

Setzt man die Werte von $H$ in Gleichungen (1) und (2) einander gleich, so ist:

$$\sigma p_0 \log_e \frac{p_0}{p_1} = \frac{2T \cdot s_0}{r} + s_0 (p_0 - p_1)$$

oder:

$$r = \frac{2T \cdot s_0}{\sigma p_0 \log_e \frac{p_0}{p_1} - s_0 (p_0 - p_1)} . \qquad (3)$$

Entwickelt man $\log_e \frac{p_0}{p_1}$ in eine Reihe, so ist:

$$\log_e \frac{p_0}{p_1} = -\log_e \left\{ 1 - \frac{p_0 - p_1}{p_0} \right\}$$

$$= \frac{p_0 - p_1}{p_0} + \frac{1}{2}\left(\frac{p_0 - p_1}{p_0}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{p_0 - p_1}{p_0}\right)^3 + \cdots$$

Daraus ergibt sich:

$$r = \frac{2T \cdot s_0}{(\sigma - s_0)(p_0 - p_1) + \frac{1}{2}\sigma p_0 \left(\frac{p_0 - p_1}{p_0}\right)^2 + \frac{1}{3}\sigma p_0 \left(\frac{p_0 - p_1}{p_0}\right)^3 + \cdots} \qquad (4)$$

Die Formel, die Minkowski[1]) abgeleitet hat, und die Zsigmondy[2]) auf den Fall des Gels der Kieselsäure schon angewandt hat, ist:

$$p_0 - p_1 = T \cdot \frac{s_0}{\sigma - s_0} \cdot \frac{2}{r}$$

oder:

$$r = \frac{2T \cdot s_0}{(\sigma - s_0)(p_0 - p_1)} .$$

Diese Formel folgt direkt aus der Formel (4), wenn $(p_0 - p_1)$ ver-

[1]) Enzyklopädie d. mathematischen Wiss., V 1 Heft 4, 571, Leipzig (1907).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **71**, 364 (1911).

schwindend klein gegen $p_0$ ist. Dies ist aber nicht der Fall bei der Anwendung der Formel auf das Gel der Kieselsäure, wie wir später sehen werden. Also können wir die Minkowskische Formel ausser Betracht lassen.

Bei der Anwendung der Kapillaritätstheorie auf die Struktur des Gels der Kieselsäure ist $s_0 (p_0 - p_1)$ verschwindend klein gegen $\sigma p_0 \log_e \frac{p_0}{p_1}$. Also kann man die Formel (3) so vereinfachen:

$$r = \frac{2\,T.s_0}{\sigma p_0 \log_e \frac{p_0}{p_1}}$$

oder, wenn man den Logarithmus auf die Basis 10 überträgt:

$$r = \frac{2\,T.s_0.0{\cdot}4343}{\sigma p_0 \log_{10} \frac{p_0}{p_1}}. \qquad (5)$$

## Anwendung der Theorie.

Die soeben erhaltenen Resultate können auf den Fall des Kieselsäuregels bei dem Punkt angewandt werden, wo das Gel trübe wird, und dieser ist, wie schon erwähnt, von van Bemmelen Umschlagspunkt (Punkt 0 in Fig. 1, S. 10) genannt worden. Als Umschlagspunkte werden von mir die Punkte grösster Krümmung der Entleerungskurven angenommen; es sind keine deutlichen Knicke vorhanden, wie in den van Bemmelenschen Kurven.

Nach obigen Ausführungen sind im Umschlagspunkt an der Oberfläche des Gels konkave Menisken ausgebildet. Es wird also eine Dilatation der Flüssigkeit und eine entsprechende Kompression der Gelsubstanz vorhanden sein [1]), ebenso wie ein Zug auf die Flüssigkeitssäule in einem Kapillarrohr besteht, und ein gleicher und entgegengesetzter Druck auf das Rohr selbst. Bei grösseren Krümmungsradien wird die Spannung im Gel geringer sein, bei ebener Oberfläche ganz aufgehoben [1]). Wird daher das Gel in eine Atmosphäre von gesättigtem Dampf gebracht, so muss es — entsprechend der durch die Entspannung bedingten Volumvergrösserung — etwas mehr Flüssigkeit aufnehmen, als im Umschlagspunkt. Dies ist tatsächlich, wie aus Fig. 11 (S. 40) zu entnehmen ist, der Fall. Bei Wasser ist diese Flüssigkeitsaufnahme, ent-

[1]) Vgl. R. Zsigmondy, Zeitschr. f. anorg. Chemie **71**, 366 (1911).

sprechend der grösseren Oberflächenspannung des Wassers, grösser als bei Alkohol oder Benzol [1]).

Ferner muss bemerkt werden, dass, wenn ein Kapillarrohr nicht ganz benetzt wird, die Oberfläche des Flüssigkeitsmeniskus einen grösseren Winkel als Null mit der Rohrwand bildet, und diesem grösseren Winkel auch ein grösserer Krümmungsradius entspricht. Dies ist jedenfalls der Fall bei der Wiederfüllungskurve im Teil $0_1\ 0_2$, da ja die Wiederfüllung der Kapillaren in diesem Gebiet bei höherem Dampfdrucke erfolgt als die Entleerung. Wäre der Randwinkel bei der Wiederfüllung bekannt, so könnte auch diese Kurve zur Berechnung des Radius benutzt werden. Man könnte aber umgekehrt aus dem bekannten Radius auf die Grösse des Randwinkels schliessen. Zur Berechnung der Durchmesser der Hohlräume können daher nur Punkte der Entleerungskurven $0\ 0_1$ benutzt werden, wo man vollständige Benetzung der Kapillarwände annehmen kann. Um vergleichbare Punkte zu erhalten, wurden, wie erwähnt, die Stellen der stärksten Krümmung der Entleerungskurven gewählt.

Im folgenden ist $p_0$ der gesättigte Dampfdruck der in Betracht kommenden Flüssigkeit, und $p_1$ der Dampfdruck beim Umschlagspunkt; $s_0$ und $\sigma$ sind die Dichten des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit.

Die aus der Formel (5) berechneten Werte von $r$, entsprechend verschiedenen Dampfdruckerniedrigungen von $p_0$ bis $p_1$, sind für Wasser, Alkohol und Benzol bei der Temperatur 15° in der Tabelle 9 gegeben [2]), vgl. S. 46.

Die Dampfdrucke, bei denen die Umschlagspunkte 0 in den Figuren 4, 7 und 10 liegen, und die entsprechenden, aus der Formel (5) berechneten Werte von $r$ sind folgende:

| | $p_1$ cm *Hg* | $r$ $\mu\mu$ |
|---|---|---|
| Wasser | 0·84 | 2·746 |
| Alkohol | 2·12 | 2·587 |
| Benzol | 2·9 | 2·990 |

[1]) Bei Benzol kommt dieser Einfluss, wegen der grösseren Versuchsfehler, nicht deutlich zum Ausdruck.

[2]) Ein Beispiel der Berechnung mag hier gegeben werden:

Für Wasser $T = 73{\cdot}26$ Dynen pro cm,

$s_0 = 1{\cdot}274 \,.\, 10^{-5}$,

$\sigma = 0{\cdot}99913$,

$p_0 = 12{\cdot}70$ mm $Hg = 1{\cdot}27 \,.\, 13{\cdot}596 \,.\, 981{\cdot}4$ Dynen pro qcm.

Also, wenn $p_1 = 0{\cdot}85$ cm $Hg$ ist, wird:

$$r = \frac{2 \,.\, 73{\cdot}26 \,.\, 0{\cdot}4343}{0{\cdot}99913 \,.\, 1{\cdot}27 \,.\, 13{\cdot}596 \,.\, 981{\cdot}4 \,.\, \log_{10} 1{\cdot}27/0{\cdot}85}$$

$$= 2{\cdot}746 \,.\, 10^{-7} \text{ cm}.$$

Tabelle 9.

| Wasser | | Alkohol | | Benzol | |
|---|---|---|---|---|---|
| $T = 73{\cdot}26$ Dynen pro cm | | $T = 23{\cdot}09$ Dynen pro cm | | $T = 29{\cdot}51$ Dynen pro cm | |
| $s_0 = 1{\cdot}274 \,.\, 10^{-5}$ | | $s_0 = 8{\cdot}362 \,.\, 10^{-5}$ | | $s_0 = 2{\cdot}609 \,.\, 10^{-4}$ | |
| $\sigma = 0{\cdot}99913$ | | $\sigma = 0{\cdot}797$ | | $\sigma = 0{\cdot}884$ | |
| $p_0 = 1{\cdot}27$ cm *Hg* | | $p_0 = 3{\cdot}26$ cm *Hg* | | $p_0 = 6{\cdot}0$ cm *Hg* | |
| $p_1$ cm *Hg* | $r$ $\mu\mu$ | $p_1$ cm *Hg* | $r$ $\mu\mu$ | $p_1$ cm *Hg* | $r$ $\mu\mu$ |
| 1·25 | 69·39 | 3·2 | 59·70 | 5·6 | 31·49 |
| 1·2 | 19·46 | 3·0 | 13·40 | 4·8 | 9·736 |
| 1·15 | 11·11 | 2·8 | 7·328 | 4·0 | 5·364 |
| 1·1 | 7·672 | 2·6 | 4·925 | 3·6 | 4·257 |
| 1·05 | 4·795 | 2·4 | 3·636 | 3·2 | 3·457 |
| 1·0 | 4·613 | 2·2 | 2·832 | 3·0 | 3·137 |
| 0·95 | 3·796 | 2·1 | 2·532 | 2·8 | 2·854 |
| 0·9 | 3·200 | 2·0 | 2·279 | 2·6 | 2·601 |
| 0·85 | 2·746 | 1·9 | 2·064 | 2·4 | 2·373 |
| 0·8 | 2·385 | 1·8 | 1·875 | 2·2 | 2·167 |
| 0.75 | 2·093 | 1·7 | 1·710 | 2·0 | 1·979 |
| 0·7 | 1·850 | 1·6 | 1·564 | 1·8 | 1·806 |
| 0·65 | 1·646 | 1·5 | 1·435 | 1·6 | 1·645 |
| 0·5 | 1·470 | 1·4 | 1·317 | 1·4 | 1·494 |
| 0·55 | 1·317 | 1·3 | 1·212 | 1·2 | 1·351 |
| 0·5 | 1·182 | 1·2 | 1·114 | 1·0 | 1·213 |
| 0·4 | 0·954 | 1·0 | 0·942 | 0·6 | 0·944 |

Der Mittelwert von $r$ bei den Umschlagspunkten für die drei untersuchten Flüssigkeiten ist also 2·774 $\mu\mu$, der Durchmesser der Poren wäre demnach annähernd 5·55 $\mu\mu$.

Die Übereinstimmung zwischen den oben gegebenen Werten von $r$ spricht für die Anwendbarkeit der Kapillaritätsgesetze auf das Gel der Kieselsäure, wenn auch der ermittelte Kapillarradius natürlich nur einen Anhalt über die durchschnittliche Grösse der grössten im Gel enthaltenen Kapillaren zu geben vermag.

Der allmähliche Abfall des Kurvenstückes $0\,0_1$, wie oben angedeutet, (S. 13) spricht dafür, dass auch feinere Hohlräume vorhanden sind, die im Laufe der Entwässerung entleert werden. Man kann die Formel (5) auch auf diese Hohlräume anwenden, wenn man der Berechnung die Dampfdruckerniedrigungen in den Punkten $0_1$ (Fig. 4, 7 und 10) zugrunde legt. Als $0_1$ werden von mir die Punkte grösster Krümmung im Kurvenstücke $0\,0_0$ angenommen. Bei $0_1$ sind die Dampfdrucke ($p_1'$) und die entsprechenden, aus der Formel (5) berechneten Werte des Kapillarradius ($r_1$) folgende:

| | $p_1'$ cm *Hg* | $r_1$ $\mu\mu$ |
|---|---|---|
| Wasser | 1·57 | 1·376 |
| Alkohol | 1·3 | 1·212 |
| Benzol | 1·2 | 1·351 |

Als Mittelwert ergibt sich 1·313 $\mu\mu$. Für die Kurvenstücke 0 $0_1$ bekommt man als Durchschnittswert des Kapillarradius den Mittelwert von $r$ und $r_1$: 2·043 $\mu\mu$.

Natürlich ist es sehr schwer, die Punkte 0 und $0_1$ genau festzustellen; also sind die gegebenen Werte nur annäherungsweise richtig. Für gleiche Volumina aufgenommener Flüssigkeiten ist die Übereinstimmung nicht so gut.

Die Dicke der Wände des Gelgerüstes kann unter gewissen Voraussetzungen in der folgenden Weise berechnet werden. Man betrachte einen Würfel des Gels der Kieselsäure, dessen Kantenlänge 1 cm beträgt. Man kann, wie vorher, annehmen, dass die Hohlräume im Gel aus zylindrischen Kapillarrohren von gleichem kreisförmigen Querschnitt bestehen, und ferner, dass diese Kapillarrohre gleichförmig und parallel den drei Hauptachsen des Würfels liegen. Die Figur 13 stellt schematisch das Aussehen dreier Flächen des Würfels dar; die Rohre liegen in parallelen Reihen, und die Abstände zwischen benachbarten Rohren in jeder Reihe und zwischen benachbarten Reihen sind gleich. Die schraffierten Teile des Diagramms repräsentieren die Kieselsäuresubstanz.

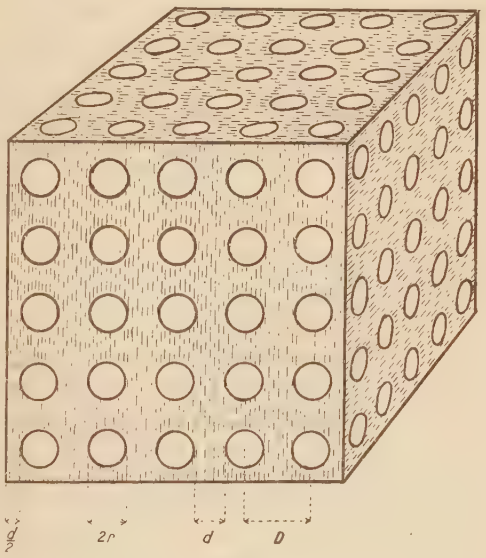


Fig. 13.

Es seien $n$ Kapillarrohre in jeder Reihe. Dann liegen $n^2$ Rohre parallel jeder der drei Hauptrichtungen des Würfels. Es sind also in dem ganzen Würfel $3n^2$ Rohre vorhanden. Wenn $r$ der Radius des Querschnittes jedes Rohres ist, beträgt das ganze Volumen der $3n^2$ Rohre $3n^2\pi r^2$, da die Länge jedes Rohres 1 cm ist. Infolge der regelmässigen Anordnung der Rohre gibt es $n^3$ Stellen im Würfel, an denen

drei Rohre sich senkrecht zueinander schneiden. Das gemeinsame Volumen in jedem Falle darf als eine Kugel vom Radius $r$ angenommen werden; diese Annahme gibt nur eine erste Annäherung, sie genügt aber für die jetzige Berechnung. Das ganze Volumen, das den drei senkrecht zueinander liegenden Systemen von Kapillarrohren gemeinsam ist, beträgt $n^3 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$. Bei der Berechnung des ganzen Volumens der Rohre ist dieses gemeinsame Volumen dreimal statt einmal gezählt worden. Also ist das ganze Volumen der im Würfel vorhandenen Hohlräume:

$$3n^2 . \pi r^2 - 2 . n^3 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi r^3,$$

oder:

$$\frac{1}{3}\pi (9n^2r^2 - 8n^3r^3).$$

Dieser Ausdruck gibt auch das Verhältnis des Volumens der Hohlräume zu dem des Würfels, wenn man $r$ in cm ausdrückt. Für das betreffende Gel der Kieselsäure ist aber dieses Verhältnis als 0·5224 : 1 gefunden worden (d. h. $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$; siehe Anhang II).

Daraus ergibt sich:

$$\frac{1}{3} \cdot \pi (9n^2r^2 - 8n^3r^3) = 0{\cdot}5224$$

oder:

$$8\pi (nr)^3 - 9\pi (nr)^2 + 1{\cdot}5672 = 0. \qquad (1)$$

Diese Gleichung in $(nr)$ hat drei reelle Wurzeln:

$$-0{\cdot}2157, \quad +0{\cdot}2701 \quad \text{und} \quad +1{\cdot}0706;$$

die erste Wurzel ist aber für unsere Berechnung nicht gültig, da $n$ und $r$ beide positiv sind.

Es sei zunächst $d$ die Dicke der Wand zwischen benachbarten Kapillarrohren. Dann ist die Länge der Kante des Würfels:

$$n(2r + d) = 1,$$

d. h.

$$nd = 1 - 2nr.$$

Da $n$ und $d$ beide positiv sind, passt die dritte Wurzel der Gleichung (1) nicht.

Also ist:

$$nr = 0{\cdot}2701, \qquad (2)$$

und daher

$$nd = 0{\cdot}4598. \qquad (3)$$

Der mittlere Wert von $r$ für das betreffende Kieselsäuregel ist zu 2·043 $\mu\mu$ gefunden worden. Bei der Berechnung von $r$ aber wurde die Dicke der Kapillarschicht von Flüssigkeit in den Hohlräumen des Gels

nicht in Betracht gezogen. Wenn man diese Kapillarschicht berücksichtigt, ist $(2{\cdot}043\ \mu\mu + \delta)$ der richtige Radius der Hohlräume, wo $\delta$ die Dicke der Schicht ist. Für Wasser bei Zimmertemperatur ist $\delta$ nach van der Waals[1]) von der Grössenordnung von $0{\cdot}15\ \mu\mu$, dagegen nach Bakker[2]) $1{\cdot}6\ \mu\mu$. Der richtige Wert von $r$ ist also $2{\cdot}193\ \mu\mu$, bzw. $3{\cdot}643\ \mu\mu$. Aus den oben gegebenen Beziehungen (2) und (3) bekommt man die folgenden Resultate:

| $\delta$ | $r$ | $n$ | $d$ | $D$ |
|---|---|---|---|---|
| $0{\cdot}15\ \mu\mu$ | $2{\cdot}193\ \mu\mu$ | $1{\cdot}232 \cdot 10^6$ | $3{\cdot}733\ \mu\mu$ | $8{\cdot}119\ \mu\mu$ |
| $1{\cdot}6$ „ | $3{\cdot}643$ „ | $7{\cdot}415 \cdot 10^5$ | $6{\cdot}201$ „ | $13{\cdot}487$ „ |

$D$ ist der Abstand zwischen den Mittelpunkten zweier benachbarter Kapillarrohre einer Reihe, d. h.

$$D = 2r + d = 1/n.$$

Die bei der Herleitung dieser Resultate gemachten Annahmen, dass die Hohlräume im Gel der Kieselsäure gleichförmig angeordnet und von kreisförmigem Querschnitt sind, sind nicht ganz berechtigt; es ist jedoch wahrscheinlich, dass die Resultate die richtige Grössenordnung angeben. Wie Herr Prof. Riecke mir angedeutet hat, ist es wohl möglich, dass die innern Flächen des Gels der Kieselsäure aus Minimalflächen bestehen. Es ist zu erwarten, dass diese Annahme zu ähnlichen Resultaten führen würde[3]).

Es mag nochmals erwähnt werden, dass die Berechnung der Hohlräume unter Voraussetzung der Gültigkeit der Kapillaritätsgesetze erfolgt ist, und dass die Molekularanziehungskräfte bei derartig feinen Kapillaren bereits Einfluss auf die erhaltenen Resultate haben können. Wie weit dadurch die Resultate geändert werden, entzieht sich vorläufig unserer Beurteilung; es ist aber anzunehmen, dass die Grössenordnung der Werte richtig ermittelt wurde.

Die grosse Feinheit der Poren im Gel der Kieselsäure steht in guter Übereinstimmung mit Beobachtungen, die schon früher gemacht worden sind, vor allem mit der vollkommenen Klarheit und Durchsichtigkeit des lufttrockenen Gels. Bei dem grossen Brechungsunterschied zwischen Luft und Kieselsäure müsste man erwarten, dass das Gel trüb erscheinen würde, wenn die räumlichen Diskontinuitäten in

[1]) „Die Kontinuität" zweite verbesserte Auflage I 114 (1899); Ann. d. Phys. [4], **17**, 478 (1905).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 129 (1914).

[3]) Vgl. E. R. Neovius, „Minimalflächen" Helsingfors (1883). Man kann dem Gelgerüst eine ähnliche Gestalt wie die des in Taf. IV gegebenen Modells zuschreiben.

demselben nicht ausserordentlich fein wären. Selbst im Ultramikroskop zeigen sich nur unbedeutende Andeutungen von Heterogenität, die auf zufällige Verunreinigungen (Staubkörnchen usw.) zurückzuführen sind. Ein weiterer Beweis für die sehr feine Struktur ist von Zsigmondy[1]) gegeben worden durch Einwerfen des Gels der Kieselsäure in verschiedene kolloide und kristalloide Lösungen; während die Moleküle der Lösungsmittel und der kristalloiden Substanzen, z. B. Fuchsin und dergleichen, ganz leicht in das Gel eindringen, werden die Ultramikronen kolloider Lösungen an der Oberfläche zurückgehalten. Der Verfasser hat dieselben Phänomene bei dem untersuchten Kieselsäuregel beobachtet.

## Anhang I.

## Spezifische Gewichte des Wassers, Alkohols und Benzols.

Die spezifischen Gewichte bei 15° und 760 mm Druck der drei untersuchten Flüssigkeiten — Wasser, Alkohol und Benzol — wurden als:

0·99913 0·797 0·884

angenommen. Der erste Wert — der des Wassers — wurde aus den Tabellen von Landolt, Börnstein und Meyerhoffer, 3. Aufl., S. 37 entnommen. Die spezifischen Gewichte des benutzten Alkohols und Benzols wurden mit einem Pyknometer bestimmt; die oben gegebenen Werte sind in jedem Falle die Mittelwerte zweier Messungen.

Die Dichten der gesättigten Dämpfe der drei Flüssigkeiten wurden theoretisch aus den Molekulargewichten abgeleitet, unter Voraussetzung der Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes. Also ist $\frac{M}{22{\cdot}4}$ g das Gewicht von $\frac{760 \,.\, 288}{273 \,.\, p} \cdot 10^3$ ccm bei 15° und $p$ mm Druck. Daraus ergibt sich, dass die Dampfdichte:

$$s = \frac{M \,.\, 273 \,.\, p}{22{\cdot}4 \,.\, 760 \,.\, 288 \,.\, 10^3}$$

ist, wo $p$ der Druck des gesättigten Dampfes der Flüssigkeit bei 15° ist. Die Werte von $M$, $p$ und $s$ sind folgende:

| | $M$ | $p$ | $s$ |
|---|---|---|---|
| Wasser | 18·016 | 12·70 mm | $1{\cdot}274 \,.\, 10^{-5}$ |
| Alkohol | 46·048 | 32·60 | $8{\cdot}362 \,.\, 10^{-5}$ |
| Benzol | 78·048 | 60·0 | $2{\cdot}609 \,.\, 10^{-4}$ |

Die Werte von $p$ sind aus Landolt, Börnstein und Meyerhoffers Tabellen entnommen.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **71**, 373 (1911).

## Anhang II.

### Spezifisches Gewicht des Gels der Kieselsäure.

Das spezifsche Gewicht des untersuchten Gels der Kieselsäure wurde in der folgenden Weise bestimmt: Das Wägegefäss *D* (Fig. 2, S. 15) wurde zuerst gründlich gereinigt und gewogen (1), nachdem der Hahn mit Ramsayfett geschmiert worden war. Dann wurde es in Verbindung mit einem Vakuumapparat gebracht und evakuiert, hierauf weggenommen und wieder gewogen (2). Nachdem Luft eingelassen war, wurde eine gewisse Menge des Kieselsäuregels hineingebracht, das Gefäss mit einem konzentrierte Schwefelsäure enthaltenden Vakuumapparat verbunden, evakuiert und abgewartet, bis das Gewicht (3) konstant blieb. Dann wurde Luft eingelassen und das Gefäss abermals gewogen (4). Hierauf wurde Wasserdampf in das Kölbchen eingelassen, und nach erfolgter Sättigung des Gels mit Wasser wurde das Gefäss mit Wasser gefüllt und gewogen (5). Endlich wurde es nach Entfernung des Gels wieder mit Wasser gefüllt und gewogen (6).

Es sei:

$G$ = Gewicht des Wägegefässes,
$v_1$ = Volumen der Kieselsäuresubstanz im Gel,
$v_2$ = Volumen der Poren im Gel,
$V_1$ = inneres Volumen des Wägegefässes,
$V_2$ = inneres Volumen des Wägegefässes ausser dem Volumen, welches das Gel besass,
$\sigma_1$ = spezifisches Gewicht der Kieselsäuresubstanz,
$\sigma_2$ = „ „ des Wassers,
$\sigma_3$ = Dichte der Luft im Wägegefäss,
$\sigma_4$ = mittlere Dichte der Luft in den Poren des Gels.

Es darf angenommen werden, dass das Wasser keine merkliche Veränderung seines spezifischen Gewichts erfährt, wenn es vom Gel absorbiert ist, und ferner, dass die in den Poren des Gels vorhandene Luft teilweise verdichtet ist, wie van Bemmelen und andere Forscher gezeigt haben; also hat die Luft in den Poren eine mittlere Dichte[1] $\sigma_4$, die grösser ist als $\sigma_3$, die Dichte der im Wägefäss vorhandenen Luft.

Die sechs oben erwähnten Wägungen können wie folgt ausgedrückt werden:

---

[1]) *Anm.* An den Wänden des Gelgerüstes ist eine stärkere Verdichtung der Luft vorhanden, als im Innern der Poren. Man kann aber eine mittlere Dichte der Luft zur Berechnung des spezifischen Gewichts des Gels benutzen.

(1) Gefäss + Luft im Gefäss $= G + V_1\sigma_3$,
(2) Gefäss $= G$,
(3) Gefäss + $SiO_2$-Substanz $= G + v_1\sigma_1$,
(4) Gefäss + $SiO_2$-Substanz + Luft im Gel + Luft im andern Teil des Gefässes $= G + v_1\sigma_1 + v_2\sigma_4 + V_2\sigma_3$,
(5) Gefäss + $SiO_2$-Substanz + $H_2O$ im Gel + $H_2O$ im andern Teil des Gefässes $= G + v_1\sigma_1 + v_2\sigma_2 + V_2\sigma_2$,
(6) Gefäss + $H_2O$ im Gefäss $= G + V_1\sigma_2$.

Daraus ergibt sich:

$$(3) - (2) = v_1\sigma_1, \qquad (a)$$
$$(5) - (3) = v_2\sigma_2 + V_2\sigma_2, \qquad (b)$$
$$(6) - (2) = V_1\sigma_2, \qquad (c)$$
$$(4) - (1) = v_1\sigma_1 + v_2\sigma_4 - (V_1 - V_2)\sigma_3. \qquad (d)$$

Auch ist:

$$V_1 = v_1 + v_2 + V_2 \quad \text{oder} \quad V_1 - V_2 = v_1 + v_2 \qquad (e)$$

und:
$$v_2\sigma_2 = \frac{53{\cdot}34}{100} \cdot v_1\sigma_1, \qquad (f)$$

weil 100 g des trockenen Gels 53·34 g Wasser absorbieren.

In diesen sechs unabhängig voneinander stehenden Gleichungen sind sechs unbekannte Grössen, nämlich $v_1$, $v_2$, $V_1$, $V_2$, $\sigma_1$ und $\sigma_4$ enthalten; also können sie bestimmt werden, wenn man die Gleichungen auflöst. Die andern zwei Grössen $\sigma_2$ und $\sigma_3$ sind schon bekannt; diese sind die Dichten des Wassers und der Luft bei 15° und 760 mm Druck:

$$\sigma_2 = 0{\cdot}99913 \qquad \sigma_3 = 1{\cdot}2253 \,.\, 10^{-3},$$

sind die in den Tabellen von Landolt, Börnstein und Meyerhoffer, 3. Aufl., S. 37 u. 14 gegebenen Werte.

Zwei verschiedene Mengen des Kieselsäuregels wurden untersucht. Die Resultate sind folgende:

| | I | II | |
|---|---|---|---|
| $v_1\sigma_1$ | 2·5846 g | 0·7558 g | (a) |
| $v_2\sigma_2 + V_2\sigma_2$ | 13·9534 g | 14·9340 g | (b) |
| $V_1\sigma_2$ | 15·2160 g | 15·3027 g | (c) |
| $v_1\sigma_1 + v_2\sigma_4 - (V_1 - V_2)\sigma_3$ | 2·5853 g | 0·7560 g | (d) |

Mit Hilfe dieser Werte und der Gleichungen (e) und (f) bekommt man die folgenden Resultate:

| | I | II | Mittelwerte |
|---|---|---|---|
| $\sigma_1$ | 2·046 | 2·051 | 2·048 |
| $\frac{v_1\sigma_1 + v_2\sigma_4}{v_1 + v_2}$ | 0·979 | 0·981 | 0·980 |
| $\frac{v_1\sigma_2 + v_2\sigma_2}{v_1 + v_2}$ | 1·499 | 1·501 | 1·500 |
| $\frac{\sigma_4}{\sigma_3}$ | 2·329 | 2·318 | 2·323 |
| $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ | 0·5221 | 0·5227 | 0·5224 |

Hierin bedeutet $\sigma_1$ das spezifische Gewicht der Substanz des über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Gels, $\frac{v_1\sigma_1 + v_2\sigma_4}{v_1 + v_2}$ das des trockenen Gels und $\frac{v_1\sigma_1 + v_2\sigma_2}{v_1 + v_2}$ das des mit Wasser gesättigten Gels. $\frac{\sigma_4}{\sigma_3}$ ist das Verhältnis der mittleren Dichte der Luft in den Poren zur mittleren Dichte der umgebenden Luft, und $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ gibt das Verhältnis des Volumens der Hohlräume zu dem des ganzen Gels.

## Anhang III.

## Geschwindigkeiten der Aufnahme und Abgabe von Dämpfen.

**Wasserdampf.** Es wurden noch einige Versuche über die Geschwindigkeiten der Absorption von Wasser-, Alkohol- und Benzoldämpfen durchgeführt und im Falle des Wasserdampfes folgenderweise verfahren: Eine kleine Menge Kieselsäuregel wurde in einem evakuierten, konzentrierte Schwefelsäure enthaltenden Vakuumapparat getrocknet, und das Gewicht des Gels bestimmt. Das Wägegefäss, in dem das Gel war, wurde dann in Verbindung mit einem Wasser enthaltenden Vakuumapparat gebracht. Es wurde nach gewissen Zeiten weggenommen, gewogen und zurückgebracht, bis das Gel mit Wasser gesättigt war. Aus den so gemachten Wägungen kann die Wassermenge im Gel zu jeder Zeit festgestellt werden. Der Vorgang wurde dann umgekehrt; das mit Wasser gesättigte Gel wurde über konzentrierte Schwefelsäure in einen Vakuumapparat gebracht und sein Gewicht nach gewissen Zeiten bestimmt.

Mit zwei Mengen des Gels, Nr. (1) und (3), wurde der erwähnte Versuch durchgeführt. Die Resultate sind in Fig. 14 graphisch dargestellt. Auf der horizontalen Achse sind die Zeiten, senkrecht dazu die entsprechenden Gewichte der Wassermengen im Gel pro 100 g Kieselsäuresubstanz aufgetragen.

Es ist nicht zu erwarten, dass die Kurven in den beiden Fällen ganz übereinstimmen, weil die Geschwindigkeiten, mit denen das Gel Wasserdampf absorbiert und verliert, u. a. von der freien Oberfläche des Gels abhängen, und es höchst wahrscheinlich ist, dass die freien Oberflächen der zwei untersuchten Proben nicht dieselbe waren.

Die Absorptionskurven sind aus drei deutlichen Teilen $AB$, $BC$ und $CD$ gebildet. Zuerst absorbiert das Gel Wasserdampf ziemlich schnell, wie der Teil $AB$ zeigt, dann nur mehr langsam, aber sehr regelmässig, wie der gerade Teil $BC$ zeigt; schliesslich geht die Ab-

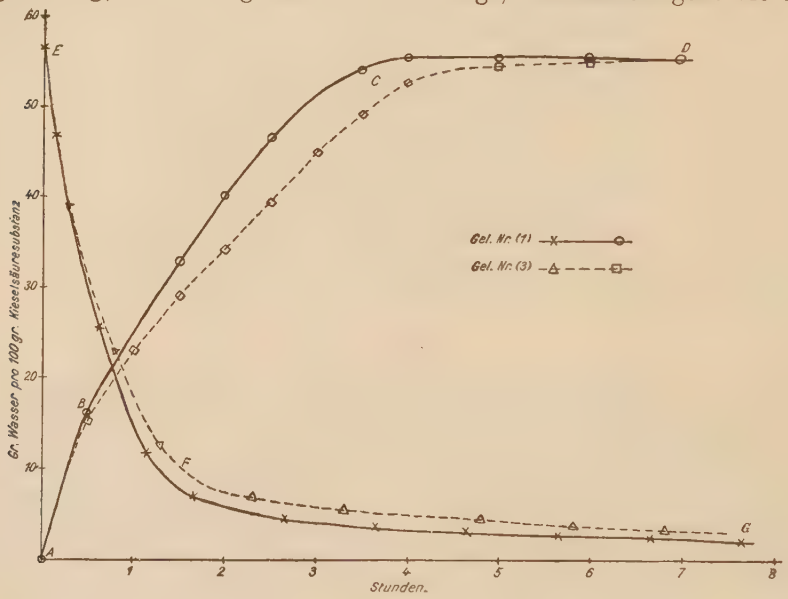



Fig. 14.

sorption sehr langsam vorwärts, wie man aus dem asymptotischen Teil $CD$ sehen kann. Es ist bemerkenswert, dass die drei Teile der Absorptionskurven den Teilen $0_0 0_1$, $0_1 0_2$ und $0_2 0_3$ der Wiederwässerungskurve (Fig. 4, S. 24) ziemlich gut entsprechen, d. h. dass die Wassermengen im Gel bei den Punkten $B$ und $C$ in Fig. 14 annähernd dieselben wie bei den Punkten $0_1$ und $0_2$ in Fig. 4 sind.

Die Kurven $EFG$ (Fig. 14), die die Verlustsgeschwindigkeiten des Wasserdampfes vom Gel darstellen, haben eine logarithmische Gestalt; sie haben zwei Teile $EF$ und $FG$. Das Gel verliert Wasserdampf zuerst sehr rasch, wie der Kurventeil $EF$ zeigt, und dann sehr langsam, wie der Teil $FG$ zeigt. Die Wassermenge im Gel auf dem Kurventeile $FG$ entspricht dem Wassergehalt im unteren Teile der Kurve $0_1 0_0$ (Fig. 4).

Es ist wahrscheinlich, dass die erste Menge des Wasserdampfes

von der Kieselsäuresubstanz adsorbiert wird; dies entspricht dem Teil $AB$ in Fig. 14. Dann würde der gerade Kurventeil $BC$ die Füllung der Poren des Gels mit dem kondensierten Wasserdampf andeuten. Schliesslich entspricht der Teil $CD$ der Absorption der letzten kleinen Menge des Wasserdampfes, die der Entspannung des Gelgerüstes entspricht (vgl. S. 44). In der andern Kurve entspricht dem Kurvenstück $EF$ die Leerung der Poren und dem Teil $FG$ der Verlust eines Teils des adsorbierten Wassers.

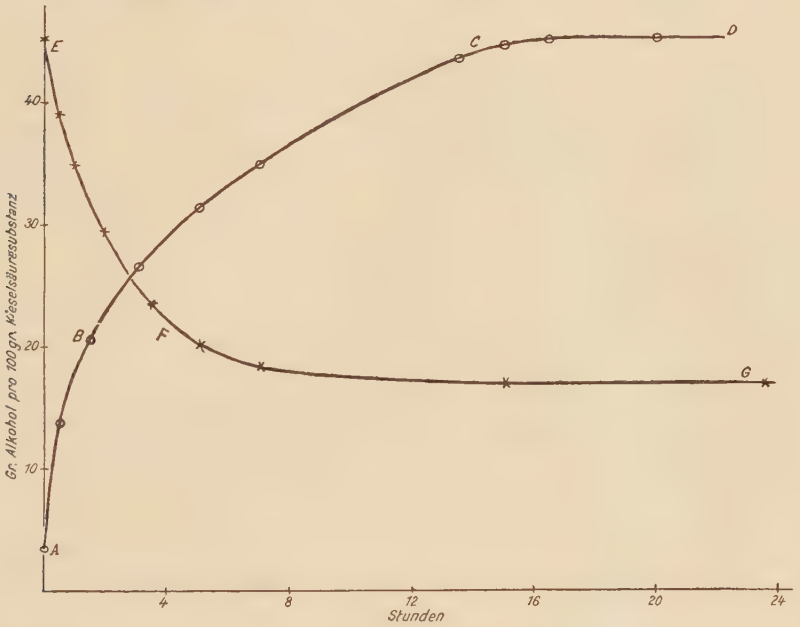



Fig. 15.

Einige Messungen der Geschwindigkeiten der Absorption und des Verlusts von Wasserdampf wurden auch in Exsikkatoren durchgeführt. Die erhaltenen Kurven waren ähnlich wie die in Fig. 14; es dauerte aber viel länger, bis die Endzustände erreicht wurden, als im Falle der Versuche mit dem Vakuumapparat.

**Alkoholdampf.** Versuche über die Absorptions- und Verlustsgeschwindigkeiten des Alkoholdampfes wurden in Exsikkatoren durchgeführt. Eine gewisse Menge des Kieselsäuregels wurde in einem Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und dann über reines Glycerin gebracht und da so lange belassen, bis das Gewicht des Gels konstant blieb. Dann wurde das Gel in einen Alkohol enthaltenden Exsikkator gebracht und nach gewissen Zeiten gewogen, bis es mit

Alkohol gesättigt war. Es wurde dann in einem Exsikkator über Glycerin getrocknet und von Zeit zu Zeit gewogen. Aus den so gemachten Wägungen kann die Alkoholmenge im Gel zu jeder Zeit berechnet werden.

Die aus den Messungen erhaltenen Resultate sind in Fig. 15 graphisch dargestellt. Die Abszissen geben die Zeiten und die Ordinaten die entsprechenden Gewichte des Alkohols pro 100 g Kieselsäuresubstanz.

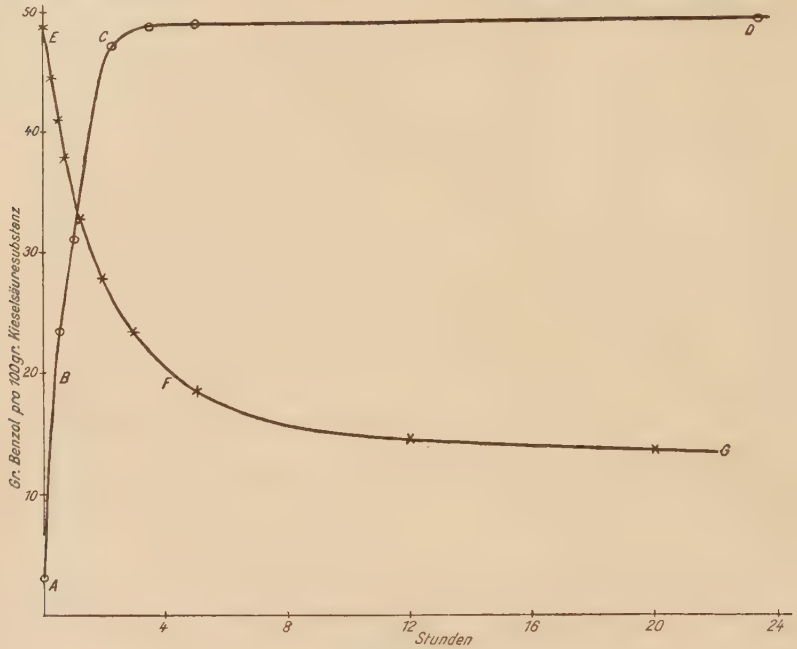



Fig. 16.

Der Punkt *A* entspricht der Aufnahme einer kleinen Menge Glycerin. Die Abnahme des Gelgewichts führt in der gegebenen Zeit nicht bis zum Alkoholgehalt, welcher dem Punkt *A* entspricht, zurück. Es ist dies auf den Alkoholgehalt der im Exsikkator befindlichen Luft zurückzuführen. Ähnliches wurde auch bei Benzol gefunden.

Die Fig. 15 zeigt eine ähnliche Beziehung zu der Fig. 7, wie die Fig. 14 zu der Fig. 4.

**Benzoldampf.** Ähnliche Messungen in Exsikkatoren wurden mit Benzoldampf durchgeführt; Paraffinöl wurde statt Glycerin benutzt und Benzol statt Alkohol. Die Resultate sind in Fig. 16 dargestellt. Die Abszissen geben die Zeiten, wie oben, und die Ordinaten die entsprechenden Gewichte des Benzols pro 100 g Kieselsäuresubstanz.

Der Knick bei *B* ist hier weniger ausgesprochen als bei Wasser

und Alkohol. Auch hier stimmen die Punkte $B$ und $C$ annähernd mit den Punkten $0_1$ und $0_2$ der Fig. 10 (S. 39) überein.

Diese Untersuchungen haben insofern Interesse, als Tschermak[1]) aus dem Vorhandensein von Unstetigkeiten in den Geschwindigkeiten der Entwässerungskurven von Hydrogelen auf das Vorhandensein von Hydraten geschlossen hat. Aus der vorliegenden Untersuchung ergibt sich aber, dass Unstetigkeiten der Entwässerungsgeschwindigkeit eintreten können, auch wenn keine chemische Verbindung zwischen Wasser und Kieselsäure vorliegt.

**Zusammenfassung.**

1. Es wurden die Entwässerungs- und Wiederwässerungszyklen des Gels der Kieselsäure und die entsprechenden Zyklen, welche sich bei Füllung und Entleerung seiner Hohlräume mit Alkohol und Benzol ergeben, aufgenommen.

2. Im Gegensatz zu den von van Bemmelen untersuchten Gelen der Kieselsäure verliefen die Isothermen im Umschlagsgebiet bei meinem Gel nicht horizontal. Dies ist bei Anwendung der Kapillaritätsgesetze so zu deuten, dass Hohlräume verschiedener Grösse vorhanden sind, und zwar werden bei 0 (Fig. 4, 7 und 10) die grössten, bei $0_1$ die kleinsten Kapillaren entleert. Aus den Dampfdruckerniedrigungen, welche Wasser, Alkohol und Benzol im Gel erleiden, sind die Durchmesser $2r$ und $2r_1$ der grössten und der kleinsten Kapillaren berechnet worden zu:

| | $2r$ | $2r_1$ |
|---|---|---|
| Wasser | 5·49 $\mu\mu$ | 2·75 $\mu\mu$ |
| Alkohol | 5·17 „ | 2·42 „ |
| Benzol | 5·98 „ | 2·70 „ |

Im Durchschnitt ergab sich also für die grössten Kapillaren der Durchmesser 5·55 $\mu\mu$, für die kleinsten 2·63 $\mu\mu$. Die Grössenordnung dieser Resultate stimmt mit sonstigen Eigenschaften des Gels überein, wie schon Zsigmondy hervorgehoben hat.

3. Es wurden die spezifischen Gewichte der Gelsubstanz, des trockenen Gels und des mit Wasser gesättigten Gels bestimmt. Sie ergaben sich resp. zu 2·048, 0·980 und 1·500.

4. Die Geschwindigkeiten der Aufnahme und Abgabe von Wasser-, Alkohol- und Benzoldämpfen wurden untersucht, sowie die Resultate

[1]) Sitzungsberichte der K. Akad. der Wissenschaften in Wien, Math.-naturw. Klasse, **121**, Abt. IIb, 743 (1912); Monatshefte für Chemie **33**, 1087 (1912).

mit den aus den Entwässerungs- und Wiederwässerungskurven usw. erhaltenen verglichen.

5. Der Aufnahme und Abgabe von Flüssigkeiten beim Gel der Kieselsäure, ebenso wie dem Trübwerden des Gels, liegen Kapillaritätsvorgänge zugrunde. Ein Beweis für die Bildung von Hydraten hat sich nicht ergeben.

Diese Arbeit ist auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professors R. Zsigmondy im Institut für anorganische Chemie zu Göttingen ausgeführt worden. An dieser Stelle möchte der Verfasser seinem Lehrer für die unschätzbare Hilfe und das lebhafte Interesse, das er der Arbeit geschenkt hat, seinen herzlichsten Dank aussprechen.

# Lebenslauf.

Ich, John Spence Anderson, evangelischer Konfession, wurde als Sohn des Pfarrers George Anderson am 19. Juli 1888 zu Seoni, Chhapara, C. P., Indien, geboren und bin britischer Staatsangehöriger. Nachdem ich fünf Jahre auf der Vorschule und der „High School“ in Kirkcaldy, Schottland, und sieben Jahre auf der „Whitehill Higher Grade Public School“ in Glasgow, Schottland, zugebracht hatte, liess ich mich 1905 in der Universität zu Glasgow immatrikulieren, wo ich 1909 die Grade „Master of Arts“ und „Bachelor of Science“ mit „first-class Honours in Mathematics and Natural Philosophy“ erwarb.

Während meines Studiums war ich $1^1/_2$ Jahre „Student Assistent“ in der Botanik und $^1/_2$ Jahr „Thomson (Lord Kelvin) Research Scholar in Physics“. 1909/10 erhielt ich das „Euing Fellowship in Mathematics and Natural Philosophy“ und 1910/11 das „Carnegie Research Scholarship in Physics“. Im Jahre 1911 wurde mir ein „1851 Exhibition Research Scholarship“ in der Physik zuerkannt, welches ich noch halte. Oktober 1911 bezog ich die Universität Göttingen, an der ich noch immatrikuliert bin.

Ich habe die Vorlesungen, Seminare und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten besucht:

In Glasgow: Bell, Bower, Duff, Ferguson, A. Gray, J. G. Gray, Gregory, Gwynne-Vaughan, Houstoun, Jack, Lang, Lawson, Mc Arthur, Mc Whan, Nisbet, Patterson, Phillimore, Pickeu, Rankin, Ross, Smart, Stokes, Walker.

In Göttingen: Ambronn, Berthold, Bestelmeyer, Hartmann, Hilbert, Rausch von Traubenberg, Riecke, Simon, Tammann, Voigt, Zsigmondy.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern möchte ich nochmals an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Die folgenden wissenschaftlichen Arbeiten sind bis jetzt von mir veröffentlicht worden:

1. „The Absorption of Light by Inorganic Salts. No. IV: Aqueous Solutions of Cobalt and Nickel Salts in the Ultraviolet“, (with Dr. R. A. Houstoun), Proc. Roy. Soc. Edin., XXXI (1911), 547.

2. „The Absorption of Light by Inorganic Salts. No. VII: Aqueous Solutions of Iron Salts“, Proc. Roy. Soc. Edin. XXXIII (1913), 35.

3. „A New Method of Starting Mercury Vapour Apparatus“ (with G. B. Burnside), Proc. Roy. Soc. Edin. XXXIII (1913) 117.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.